



TRAITÉ

PRATIQUE ET ÉLÉMENTAIRE

DE

CHIMIE MÉDICALE

APPLIQUÉE

AUX RECHERCHES CLINIQUES

4593-78. — CORBEIL. TYP. DE CRÉTÉ.

TRAITÉ
PRATIQUE ET ÉLÉMENTAIRE
DE
CHIMIE MÉDICALE
APPLIQUÉE
AUX RECHERCHES CLINIQUES

PAR

LE Dr C. MÉHU

PHARMACIEN DE L'HÔPITAL NECKER, LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES
LAURÉAT DE L'INSTITUT (ACADÉMIE DES SCIENCES)
PRÉSIDENT DE LA SOCIÉTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

DEUXIÈME ÉDITION

Entièrement refondue, avec figures dans le texte.

PARIS
P. ASSELIN, LIBRAIRE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE
PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

1878

PRÉFACE

J'ai écrit ce livre pour venir en aide à ceux qui ont besoin d'un guide dans leurs recherches de chimie pathologique. Bien que le cadre de cette deuxième édition soit considérablement agrandi, j'ai soigneusement évité d'en faire un étalage de connaissances scientifiques abstraites plus propres à embarrasser un expérimentateur novice qu'à le conduire au but qu'il poursuit. J'ai pensé qu'il valait mieux satisfaire aux exigences pratiques les plus immédiates et les plus fréquentes de la clinique.

Tous les chapitres ont subi une rédaction nouvelle, en vue de les mettre au niveau de la science et de donner plus de précision aux méthodes de recherche et aux caractères des matières chimiques ou histologiques.

Le chapitre LAIT a reçu de très-notables développements; c'est aujourd'hui un véritable traité d'analyse de ce liquide. L'analyse du lait de femme a surtout été améliorée.

Environ 50 pages de petit texte résument mes publications sur les LIQUIDES SÉREUX ET SÉROÏDES; elles comprennent, en outre, de *nombreuses observations inédites* et des appréciations nouvelles utiles au diagnostic.

J'indique pour la première fois l'application du sulfate d'ammoniaque à la séparation des pigments animaux et végétaux, à celle des matières albuminoïdes, à l'analyse du lait. On pourra désormais extraire, sans leur faire subir la moindre altération, et le pigment des urines biliaires et celui des urines

dites hémaphéiques, enfin isoler en même temps les acides biliaires.

La détermination de la densité de la cholestérine et de la cystine, des observations de calculs intestinaux et de sable intestinal, enfin de nombreux perfectionnements pratiques ont été ajoutés aux diverses parties de l'ouvrage.

J'ai très-sensiblement augmenté le chapitre Urines; souvent aussi j'y ai apporté des faits nouveaux ou rendu plus précis les procédés de recherche et de dosage déjà connus (urines bleues, urines dites hémaphéiques, action de la glycose sur l'urée, dosage de l'urée, fixation de la quantité d'urine rendue, dosage de l'acide urique par l'acide sulfureux, etc.).

Enfin, j'ai représenté un grand nombre de produits morbides et d'appareils, et tout particulièrement les sédiments urinaires. Bien plus exactement que des descriptions longues et souvent obscures,

ces figures que j'ai tracées sur bois à mesure que je les ai observées fixeront dans l'esprit les formes si variées de ces divers corps.

C. MÉHU.

Paris, 20 avril 1878.

TRAITÉ

PRATIQUE ET ÉLÉMENTAIRE

DE

CHIMIE MÉDICALE

APPLIQUÉE AUX RECHERCHES CLINIQUES

CHAPITRE PREMIER

INSTRUMENTS. — OPÉRATIONS.

1. On ne saurait s'attendre à trouver dans ce livre une description minutieuse des opérations chimiques et des appareils de physique. La pratique seule peut les enseigner, car les opérations les plus simples exigent un certain degré d'habitude pour conduire sûrement au but cherché. Il ne sera donc question ici que de quelques opérations plus particulièrement en usage dans les recherches médicales, et des précautions qu'il faut prendre pour en obtenir des résultats exacts.

2. **Balances. Poids. Pesées.** — Une bonne balance, sensible au milligramme, enfermée dans

une cage de verre, est nécessaire à qui veut se livrer à des recherches de chimie médicale. On n'obtient souvent qu'une quantité excessivement faible de matière (fibrine, acide urique), et, si son poids n'a pas été rigoureusement déterminé, en le rapportant au poids qu'aurait donné un litre ou un kilogramme, l'erreur est tellement grandie que le résultat n'est pas atteint exactement Cette balance doit pouvoir porter 100 à 150 grammes, être munie de poids exacts, bien vérifiés ; jamais elle ne doit rester en charge, si ce n'est pendant le temps strictement nécessaire à la pesée.

3. **Méthode de la double pesée ou pesée de Borda**. — Pour plus de sécurité, on a recours à la pesée indirecte, ou double pesée, qui permet d'obtenir un poids exact avec une balance dont les bras ne sont pas rigoureusement égaux, ou qui n'est pas exactement réglée. Voici comment on procède : on pèse le corps dans un des plateaux, on l'équilibre avec des poids marqués ou une toute autre matière, puis on l'enlève et le remplace par des poids marqués exacts jusqu'à ce que l'équilibre soit rétabli. Ces poids indiquent le poids cherché, car ils produisent sur le levier de la balance le même effet que le corps dont on cherchait le poids. C'est une bonne méthode, que l'on ne pratique jamais trop.

4. **Filtration**. — La filtration des liquides soit en vue de les obtenir parfaitement limpides, soit

pour recueillir les substances solides qui y sont mélangées, est presque toujours effectuée à l'aide de filtres de papier blanc d'excellente qualité.

Ce papier doit être aussi pauvre en cendres que possible. On vend pour cet usage du papier dit *papier Berzelius, papier suédois.* Le papier français est d'ordinaire d'un faible débit. Il nous vient d'Allemagne un papier souvent épais, mais léger, très-poreux, d'un débit très-abondant, qui est connu sous le nom de *papier à filtration rapide;* on le trouve aujourd'hui chez la plupart des marchands d'ustensiles à l'usage des chimistes. Il laisse peu de cendres, et son emploi est d'autant plus précieux que l'on a fréquemment à traiter des liquides visqueux d'une filtration des plus difficiles, presque impossible pour des quantités un peu considérables.

Les entonnoirs munis d'un tube d'écoulement à section dite capillaire d'une longueur de 12 centimètres environ, sur lesquels on applique des filtres coniques, non plissés, bien exactement ajustés sur les parois de l'entonnoir, donnent une filtration très-rapide, aussi ne saurais-je trop en recommander l'emploi.

5. **Recherche des substances minérales. Incinération. Grillage des précipités.** — Chaque jour on a besoin de savoir si une substance est minérale ou organique, ou le produit de la combinaison ou du mélange des corps minéraux avec les

substances organiques. L'incinération d'un fragment ou de quelques gouttes de matière laisse un résidu fixe si la matière contient des substances minérales, et seulement du charbon qui disparaît peu à peu si elle en est exempte. Si la matière est très-volatile (organique ou minérale), dans les deux cas on n'a pas de résidu. On a recours alors à la combustion du produit, s'il brûle avec flamme, on conclut qu'il est organique. La sublimation dans un tube de verre fermé par un bout permet de séparer un grand nombre de combinaisons volatiles (d'arsenic, de mercure, etc.) des combinaisons fixes. Toutes les fois qu'il s'agit de porter un corps à une température rouge, il faut lui faire subir une dessiccation préalable aussi parfaite que possible, afin de prévenir les projections de matière qui arriveraient infailliblement.

Les vases (creusets, capsules) de platine sont préférables pour incinérer les matières organiques, à cause de leur infusibilité, de leur minceur. Mais il ne faut pas oublier que ces vases sont rapidement détruits au contact de la litharge, du phosphore, de l'iode, des métaux, des alcalis caustiques fondus. Le chlorure de sodium est sans action sur eux, mais vient-on à ajouter de l'acide azotique, ou tout autre corps pouvant donner de l'eau régale ou du chlore libre, le platine est vivement attaqué, dissous, percé. L'acide phosphorique pur peut séjourner dans un vase de platine, mais au conctact du char-

bon, à une haute température, cet acide se réduit, et le phosphore qui en résulte attaque et perce le creuset.

Les creusets, les petites capsules de porcelaine remplacent avantageusement dans quelques cas les creusets de platine. Les vases qui servent à l'incinération doivent être munis de couvercles, parce que, tout particulièrement au commencement de l'opération, un grand nombre de sels décrépitent, les matières organiques (sérum du sang, matières albumineuses, extrait d'urine...) augmentent considérablement de volume, et sont projetées hors du vase sous la forme de bulles. La chaleur doit être graduellement élevée ; le couvercle n'est enlevé qu'autant que toute décrépitation a cessé et que la masse entière est déjà portée au rouge. Tant que dure l'incinération, le vase reposera sur un triangle en fil mince de platine ou de fer.

L'incinération des matières albuminoïdes, du sang, du sérum, des liqueurs séreuses, de la bile, de l'urine, est des plus difficiles ; il faut généralement opérer en deux temps, parce que, d'une part, on s'expose à volatiliser une partie notable des sels et surtout le chlorure de sodium, et que, d'autre part, il est excessivement difficile, pour ne pas dire impossible, de faire disparaître les dernières parcelles de charbon au milieu d'un sel en fusion, même à une température très-élevée. En conséquence, dans une première partie de l'opération, on se borne à

carboniser la matière organique et même on brûle une grande partie du charbon, soit à l'aide de la lampe à alcool, soit sur un bec de gaz. Cela fait, on épuise le charbon avec de l'eau distillée pour enlever tous les sels solubles. L'évaporation lente de ce liquide dans une capsule de platine donne un résidu salin blanc que l'on chauffe graduellement au rouge en vase clos pour le rendre anhydre, enfin on pèse les sels solubles dans l'eau après leur entier refroidissement. On grille ensuite à part le charbon lavé, après l'avoir désséché, on déduit du poids du résidu le poids des cendres du filtre, l'on ajoute ce poids à celui des cendres solubles dans l'eau. On rapporte les poids à 1 kilogramme ; souvent, pour faire disparaître les dernières portions de charbon, on projette de l'azotate d'ammoniaque (1) sur la masse, mais il faut prendre garde aux projections auxquelles ce moyen de grillage donne lieu aisément.

Quelquefois les sels *grimpent*, c'est-à-dire viennent cristalliser par-dessus les bords de la capsule pendant l'évaporation ; on évite cet inconvénient en graissant légèrement avec du suif le bord de la capsule. Le grillage consécutif fait disparaitre cette trace de matière organique.

(1) L'azotate d'urée est préférable à l'azotate d'ammoniaque parce qu'il occasionne plus difficilement la projection de la matière. Mais ces deux agents doivent autant que possible être évités, car ils laissent des traces d'azotates alcalins à la place des carbonates, ils peuvent déterminer une perte de chlore, enfin ils surchargent le poids des résidus minéraux.

Quand on incinère des matières animales et tout particulièrement le résidu de l'évaporation de l'urine ou d'un liquide séreux pour connaître la proportion des sels minéraux qu'il renferme, les premiers produits volatilisés et très-imparfaitement brûlés répandent dans le laboratoire une odeur infecte. Si cette opération est fréquemment renouvelée, pour l'urine surtout, cette odeur par sa persistance et par son intensité devient insupportable au point de provoquer des plaintes des voisins.

J'ai longtemps cherché un moyen à la fois pratique et peu coûteux d'obvier à cet inconvénient. Voici ce que je conseille de faire : je fonds tout d'abord un fragment d'acide stéarique pur (ne laissant pas de cendres) dans la capsule qui contient le résidu à incinérer, puis je place la capsule sur la lampe ou sur le bec de gaz. L'acide gras se volatilise et s'enflamme, l'urine se carbonise en même temps et les produits de sa décomposition se brûlent dans la flamme de l'acide gras, sans répandre d'odeur. Je me suis d'abord servi de paraffine, puis d'essence de térébenthine. L'acide stéarique, plus riche en hydrogène, convient mieux, il ne donne pas de fuliginosités ni de projection. Un gramme d'acide stéarique (des bougies) suffit pour quinze grammes d'urine. A l'aide de cet artifice, on n'a pas à redouter l'infection du laboratoire. Pour surcroît de précaution et pour ne laisser échapper aucune parcelle des vapeurs ou des gaz infects, on peut ajouter à l'a-

cide stéarique quelques gouttes d'essence de pérole, au moment même où la capsule sera placée sur la lampe à alcool ou sur le bec de gaz. De cette façon les premières vapeurs seront encore plus sûrement brûlées.

6. **Dosage des éléments solides en dissolution dans un liquide.** — Il paraît facile au premier abord d'apprécier le poids exact des éléments non volatils tenus en dissolution dans un liquide. Il suffit de peser quelques grammes, ou quelques décagrammes de ce liquide, de les soumettre à l'évaporation et de peser le résidu desséché à une température déterminée.

Mais les liquides de l'économie sont facilement altérables, le résidu de l'évaporation est hygroscopique, il est difficile d'opérer à une température constante ; ce sont là autant de complications qu'il s'agit d'annihiler.

Pour déterminer la proportion des matières fixes que renferme un liquide organique (lait, sang, urine, liquide séreux, etc.), je me sers de capsules de platine à fond plat (*fig.* 1), à bords peu élevés et relevés à peu près à angle droit. Ces capsules offrent la plus grande surface de contact possible avec le plancher de l'étuve à eau bouillante, par conséquent une très-grande surface de chauffe qui rend plus rapide la volatilisation de l'eau. D'autre part, le résidu de l'évaporation y garde une égale épaisseur

partout, il est également desséché sur tous ses points. Enfin, lors de l'incinération, la cendre est répartie également sur une grande étendue et le

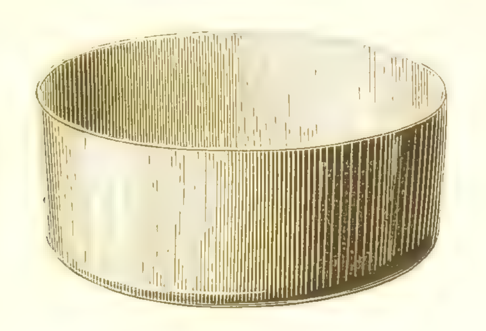


Fig. 1.

grillage en est rapide. Pendant les pesées, ces capsules ne sont pas sujettes à vaciller comme les capsules à fonds plus ou moins sphériques. Enfin, en les couvrant avec un disque léger de platine ou d'aluminium pendant les pesées, on n'a à redouter ni leur renversement ni l'absorption de l'humidité atmosphérique par le résidu.

Les vases de porcelaine, de verre, d'argent, pourraient également servir au dosage des matières fixes, mais, à capacité égale, ils sont plus lourds que les vases de platine, plus difficiles à porter au rouge sur une simple lampe à alcool, et il n'est pas toujours possible d'y incinérer le résidu de l'évaporation.

Il ne faut pas chauffer à feu nu, pour éviter des projections, mais au bain-marie, à une température inférieure à celle de l'ébullition du liquide à évaporer.

On se sert ordinairement d'un vase en cuivre rempli d'eau aux deux tiers. Ce vase est fermé par un couvercle percé de trous de divers diamètres, s'il doit porter plusieurs capsules à la fois, ou simplement d'un trou unique dont on peut rétrécir le diamètre au moyen de cercles concentriques. Si la capsule devait flotter à la surface du liquide pendant l'évaporation, il faudrait employer de l'eau distillée, afin que le dépôt terreux produit par l'évaporation n'augmentât pas le poids du résidu.

A l'air libre, bien que l'eau du bain-marie ait été portée à l'ébullition, le résidu (urine, sang, liquides séreux) est trop avide d'humidité pour que la dessiccation puisse être considérée comme parfaite.

Comme source de chaleur on fait souvent usage d'un *bain de sable*. On désigne ainsi une casserole ou une chaudière en fonte, remplie de sable fin aux deux tiers et chauffée directement par un foyer quelconque. On emploie du sable siliceux, à grain égal ; le grès de Fontainebleau, pulvérisé et tamisé, remplit bien le but. Le sable est bon conducteur, il répartit la chaleur dans toute sa masse et permet d'avoir une température à peu près régulière malgré l'inégale activité du foyer. Le bain de sable permet de chauffer des liquides à des températures bien supérieures à 100° avec une régularité qu'on ne pourrait obtenir à feu nu, sans soubresauts et avec bien moins de danger pour le vase évaporatoire et pour son contenu.

On termine la dessiccation au bain d'air chaud dans une petite étuve en cuivre que l'on chauffe à l'aide d'une lampe à alcool. Un thermomètre fixé par un bouchon indique la température que l'on maintient constante; ce thermomètre ne doit pas être en contact direct avec les parois métalliques. Un support en fer, et mieux encore en platine, plus mauvais conducteur de la chaleur, supporte le vase qui contient le liquide à évaporer.

L'étuve à eau bouillante (*fig.* 2) est assurément

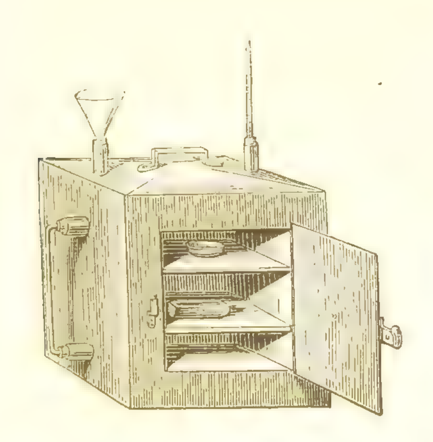


Fig. 2. — Étuve à bain d'eau bouillante.

le plus commode des instruments et celui dont l'emploi est de tous les instants dans les recherches de chimie biologique. Toute la surveillance à exercer sur cet appareil consiste à ne jamais laisser l'eau s'évaporer complétement. 8 à 15 grammes de liquide sont généralement très-suffisants pour le dosage des matières fixes de l'urine, des liquides sé-

reux, etc. La capsule est laissée dans l'étuve (où l'eau doit être en pleine ébullition) tant que deux pesées faites à une demi-heure d'intervalle ne diffèrent plus entre elles.

Pour les températures supérieures à 100°, on se sert d'une étuve entièrement soudée au cuivre. L'appareil (*fig.* 3) provient de la maison Wiesnegg.

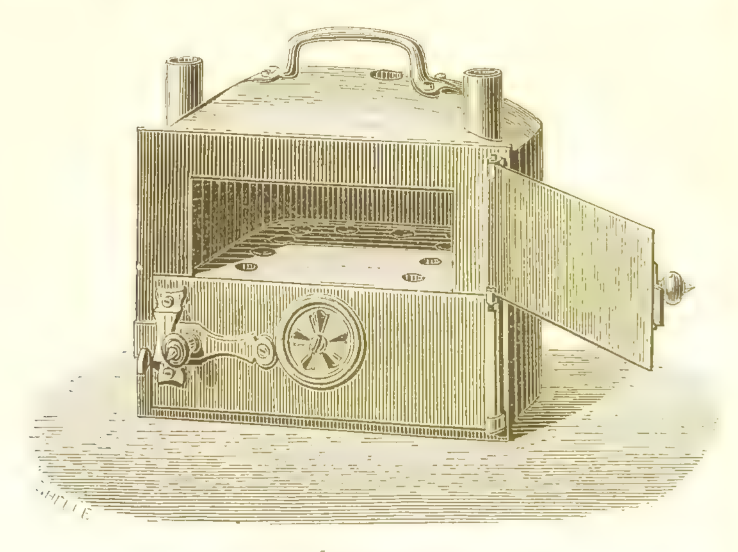


Fig. 3. — Étuve à bain d'huile.

Cette étuve contient de l'huile ou de la paraffine. On la chauffe très-avantageusement à l'aide du gaz; si l'arrivée du gaz est convenablement réglée, la température de l'étuve ne varie pas d'un degré en 24 heures.

Les résidus secs sont toujours pesés complétement refroidis, sans quoi le poids obtenu serait trop faible, à cause des courants d'air déterminés par

les corps chauds sur le plateau de la balance. Pour satisfaire à cette condition, on place sur le vase évaporatoire (creuset, capsule) son couvercle bien ajusté, puis on le laisse refroidir dans une atmosphère desséchée par l'acide sulfurique concentré.

Cet appareil consiste en un vase de verre rempli à moitié par l'acide sulfurique ; un support en verre, en plomb ou en platine, s'élève hors du liquide et reçoit un creuset ou une capsule ; une plaque de verre rodée et enduite de suif ferme le vase. L'extrême avidité de l'acide sulfurique pour l'eau dessèche peu à peu l'atmosphère.

On peut également remplir à moitié avec de la chaux vive un vase de verre à bords rodés et le fermer avec un disque de verre. Il constitue à peu de frais un excellent refroidissoir à air sec.

On emploie dans le même but (*fig.* 4) une cloche

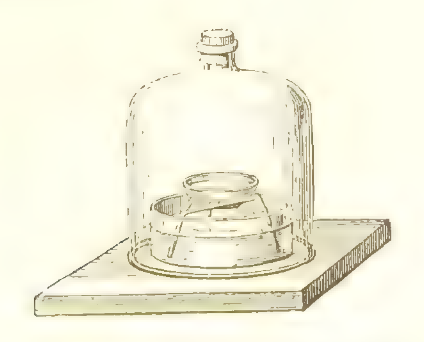


Fig. 4. — Dessiccateur à acide sulfurique.

de cristal renversée sur une plaque épaisse de verre et dont les bords sont rodés avec soin et enduits de suif. Un vase rempli à moitié d'acide sulfurique con-

centré porte un triangle sur lequel on étale les filtres; on y place aussi les vases à maintenir dans une atmosphère dépouillée de vapeur d'eau.

Ces appareils de dessiccation n'agissent pas assez rapidement pour qu'on les emploie directement à l'évaporation des liquides d'un poids considérable, mais on les utilise avec grand profit à leur concentration pour en obtenir des cristaux, et plus souvent encore à dépouiller les résidus de leur évaporation des dernières traces d'humidité. Ils constituent d'excellents moyens de dessécher les substances très-altérables par la chaleur, quand on ne dispose pas d'une machine pneumatique. Il faut renouveler fréquemment l'acide sulfurique.

La pesée des filtres chargés de matières hygroscopiques, et même celle des précipités non hygroscopiques adhérents aux filtres, doit se faire à l'abri de l'air. On se sert pour cela de deux verres de montre bien rodés, d'égal diamètre par conséquent, qu'on engage dans une sorte de pince de laiton qui les applique fortement l'un sur l'autre. Quand le produit est parfaitement sec dans l'un des verres, on ajuste l'autre, on les engage tous deux dans la pince et on les pèse après refroidissement dans le dessiccateur à acide sulfurique. — Tout vase mince en verre ou en métal, fermant hermétiquement, remplacera les verres de montre, dont l'usage est forcément restreint à de très-petites masses.

Une capsule de porcelaine doit toujours avoir été

desséchée au-dessus de 100° sur la lampe à alcool avant d'être pesée, parce que la partie non recouverte d'émail retient quelques milligrammes d'eau, qu'il faut absolument dégager au moment de la pesée.

7. **Densité.** — La densité d'un corps est le rapport du poids d'un certain volume de ce corps au poids du même volume d'eau à 4°, si ce corps est solide ou liquide ; ou au même volume d'air à 0° et à la pression de 760^{mm}, si ce corps est gazeux. Nous n'aurons guère à nous occuper que de la densité des divers liquides de l'économie. Le plus ordinairement on la détermine à 15° ; mais ne serait-il pas plus convenable de la déterminer à la température du corps, c'est-à-dire vers 38°? On aurait alors une idée plus exacte de la densité pendant la vie.

La densité s'apprécie par deux méthodes : tantôt on a recours à la balance, tantôt à des instruments ordinairement en verre, connus sous le nom d'*aréomètres*, qui prennent suivant leurs destinations les noms d'*uromètre* (pèse-urines), de *lactomètre* (pèse-lait), d'*œnomètre* (pèse-vins), d'*oléomètre* (pèse-huiles), d'*alcoomètre* (pèse-alcools), etc.

8. 1° *Par la balance.* — La méthode de détermination de la densité par la balance est la plus exacte, mais elle exige un certain temps et beaucoup de soins. Il s'agit de déterminer le poids exact d'un volume d'eau distillée, puis le poids exact d'un égal volume du liquide dont on veut connaître

la densité, et de diviser ce dernier poids par le premier.

On se sert d'un flacon à l'émeri, ou mieux d'un petit matras à densité, nommé *picnomètre*, en verre très-mince et dont le bouchon terminé par un tube effilé (*fig.* 5) est exactement rodé sur la tu-



Fig. 5. — Picnomètre.

bulure. Sa capacité varie avec sa destination, il doit contenir autant que possible 20 à 60 grammes de liquide. Quelques-uns de ces petits appareils portent un thermomètre qui indique la température du liquide au moment même de la pesée (1).

On prend le poids du flacon à densité plein d'air parfaitement desséché par un séjour suffisant sur l'acide sulfurique concentré. Cela fait, on le remplit avec de l'eau distillée récemment bouillie, on ajuste la tubulure *t* effilée servant de bouchon, on essuie exactement le liquide qui mouille l'extérieur

(1) L'entonnoir qui termine la tubulure à partir du point *t* n'existe que dans quelques appareils; sa destination sera expliquée plus loin.

du flacon avec des linges très-fins et du papier, enfin on note sa température et on le pèse. Son poids noté, on vide le flacon, on le dessèche comme la première fois, puis on le remplit avec le liquide dont on veut connaître la densité. On remet la tubulure, on essuie avec un linge très-fin en prenant garde d'échauffer le liquide avec la main, enfin on pèse.

On connaît ainsi le poids du flacon P, le poids du flacon augmenté du poids de l'eau distillée P + A, le poids du même flacon augmenté du poids du liquide de densité inconnue P + B. En retranchant de P + A le poids P du flacon vide, on a A, c'est-à-dire le poids de l'eau distillée ; en retranchant de même P de P + B, on aura B, c'est-à-dire le poids du liquide dont on cherche la densité. En divisant B par A, on aura la densité, c'est-à-dire le rapport des poids de deux volumes égaux de ce liquide et d'eau distillée.

Il faut avoir soin de laisser l'eau distillée et le liquide séjourner assez longtemps dans la pièce où la pesée doit être effectuée pour que leur température soit la même pour tous les deux. Cela évite l'embarras de prendre la température, ce qui est quelquefois assez délicat lorsqu'on opère sur de petites quantités de liquides. On prévient en même temps la variation de température pendant la pesée, et le changement de volume du liquide qui en est la conséquence.

Quelques flacons à densité portent sur leur tubulure effilée un trait gravé. Voici quel en est l'usage : on remplit le flacon comme à l'ordinaire, et on le plonge dans un milieu à température fixe, 0° par exemple; alors, à l'aide d'un papier sans colle roulé, on absorbe aisément juste la quantité de liquide nécessaire pour que l'affleurement ait lieu au niveau tracé sur la tubulure ; on prend bien entendu le niveau inférieur de la courbe formée par le liquide. De cette façon, on peut, en variant la température, déterminer le poids exact d'un liquide à des températures données, sans jamais s'inquiéter des changements de volume dus aux variations de la température pendant la pesée. Le reste de l'opération se pratique comme à l'ordinaire. Pour être exact, il faut tenir compte des changements de volume du flacon de verre à ces diverses températures.

On peut, une fois pour toutes, déterminer rigoureusement le poids du flacon à densité bien sec, et le poids du flacon plein d'eau distillée à 0°. Puis, chaque fois que l'on opère sur un liquide aqueux (urine, lait, sérum), on ramène aussi par le calcul au volume à température 0°, pour avoir deux éléments de comparaison exacte. C'est supposer que ces liquides se dilatent comme l'eau, ce qui n'est pas rigoureusement vrai.

Dans la pratique, on se contente assez souvent de comparer à la même température le poids de l'eau distillée et celui du liquide aqueux.

Les traités de physique indiquent les densités des alcools, des éthers, des carbures d'hydrogène, dont les coefficients de dilatation sont très-différents de celui de l'eau.

9. 2° *Par les aréomètres.* — Un corps plus léger que le liquide dans lequel on le plonge n'est en équilibre dans ce liquide qu'autant qu'il en déplace un poids égal à son propre poids.

Tel est le principe d'Archimède qui sert de point de départ à la construction des *aréomètres*. Ces instruments sont des tiges de verre creuses, lestées à la partie inférieure pour les faire tenir dans une position verticale. Ils portent chacun une graduation spéciale, suivant leur destination.

Le *densimètre* est un aréomètre qui indique directement la densité du liquide. Plongé dans l'eau distillée à 0°, il s'enfonce jusqu'au haut de la tige. Plongé dans un liquide d'une densité plus élevée, il s'enfonce beaucoup moins, son point d'affleurement indique immédiatement le poids du liquide dans lequel il baigne.

Un densimètre dont l'échelle comprend les densités 1,000 à 1,050 et un autre 1,050 à 1,200 suffisent à peu près à toutes les recherches pathologiques. Le premier sert à apprécier la densité de l'urine, du lait.

C'est sur le même principe que l'on construit des densimètres pour les liquides plus légers que l'eau; dans ce cas, le point d'affleurement de l'eau

(1,000) est au bas de l'échelle, et le point 900, par exemple, au haut de l'échelle, celle-ci se trouve alors divisée en 100 divisions.

L'éprouvette de forme cylindrique exige une assez grande quantité de liquide pour que l'aréomètre y flotte librement. Un verre à expérience vaut mieux qu'un tube à expérience ou une éprouvette trop étroite. Mais souvent le verre à expérience nécessite l'emploi d'un volume de liquide plus grand que celui dont on peut disposer ; aussi le remplace-t-on avantageusement par un verre à vin de Champagne.

L'aréomètre ne doit jamais être en contact avec la paroi de l'éprouvette ou du verre. Les bords du verre doivent être mouillés, et le verre n'être rempli qu'à 1/2 centimètre au plus du bord. Le liquide doit mouiller l'aréomètre, aussi la surface de cet appareil a besoin d'être parfaitement dégraissée s'il s'agit d'un liquide aqueux, et d'être dépouillée de toute humidité si le liquide est gras. La surface du liquide est rendue plane au moment de l'observation, en absorbant la mousse avec du papier sans colle ; il vaut encore mieux verser doucement le liquide le long des parois de l'éprouvette inclinée.

Il faut tenir compte de la température, et corriger le chiffre obtenu comme s'il s'agissait d'eau pure, quand le liquide est aqueux. Quelques densimètres portent avec eux un petit thermomètre qui permet de faire les deux observations à la fois.

Quand on achète un densimètre, un pèse-urines ou un pèse-lait (ces instruments n'en font qu'un en réalité), il faut le vérifier, c'est-à-dire s'assurer qu'il indique exactement la densité d'un liquide dont on a déterminé d'avance la densité au moyen du flacon à densité et de la balance.

La mesure de la densité par les aréomètres exige beaucoup de liquide; aussi, pour diminuer la longueur de l'échelle, et employer par conséquent un moindre volume de liquide, on a préféré multiplier ces instruments, et les construire pour des usages spéciaux (urines, lait, acides), ce qui a permis d'espacer les degrés et de rendre l'observation à la fois plus exacte et plus correcte.

Le liquide monte par effet de capillarité le long de la tige du densimètre et atteint un niveau plus élevé que le niveau général du liquide dans l'éprouvette. C'est ce dernier niveau qu'il faut seul prendre en considération, et la ligne où ce plan prolongé rencontre la tige du densimètre est le niveau précis qu'il faut noter. On doit toujours imprimer à un aréomètre quelques petits coups avec le doigt pour s'assurer qu'il flotte bien librement, et qu'il reprend son équilibre comme à la première observation.

Quand on détermine la densité d'un liquide visqueux à l'aide du densimètre, il faut prendre garde que le liquide ait été tout récemment agité, car l'air interposé diminuerait d'un degré et plus la densité réelle. Quelques liquides sont sursaturés de

gaz à leur sortie des cavités séreuses ; il est de toute nécessité de les laisser refroidir sans les agiter. La même remarque est applicable au lait et tout particulièrement aux liquides ovariques filants.

10. Saccharimètre Soleil. — Nous n'étudierons cet instrument qu'au point de vue de la recherche et du dosage du sucre de lait et de la glycose. Sa construction est des plus compliquées, mais son usage est des plus simples.

Quand un rayon de lumière polarisée a traversé une plaque de quarz à faces parallèles taillées perpendiculairement au grand axe, ce rayon reste polarisé à l'émergence dans un plan différent de celui qu'il occupait avant son passage à travers le quarz.

Cette déviation est proportionnelle à l'épaisseur du quarz ; elle varie de sens, et, suivant que l'on a pris la plaque de quarz dans un cristal hémièdre à droite, ou hémièdre à gauche, la déviation a lieu à droite ou à gauche. Les solutions de glycose, lactose, saccharose (sucre de canne), celles des acides biliaires dévient à droite comme le quarz hémièdre à droite. Au contraire, les solutions de sucre de canne interverti par les acides et celles de cholestérine ou d'albumine dévient à gauche. Comme le quarz, ces solutions exercent un pouvoir déviateur proportionnel à la longueur de la colonne liquide que traverse le rayon de lumière polarisée, et, pour une même longueur, la déviation est proportionnelle à la richesse de la solution. Le pouvoir de ces liquides est de beaucoup plus faible que celui du quarz, aussi opère-t-on toujours sur des colonnes liquides d'au moins 10 et 20 centimètres de longueur.

Quand on regarde avec un prisme biréfringent un faisceau de lumière polarisée qui a traversé une lame de quarz taillée perpendiculairement à l'axe, on a deux images

colorées qui changent de teinte dès que l'on fait tourner le prisme, tout en restant complémentaires, c'est-à-dire que, si on les superpose par leurs bords, elle donnent de la lumière blanche.

Ces principes rappelés, nous pouvons décrire succinctement l'appareil (*fig*. 6).

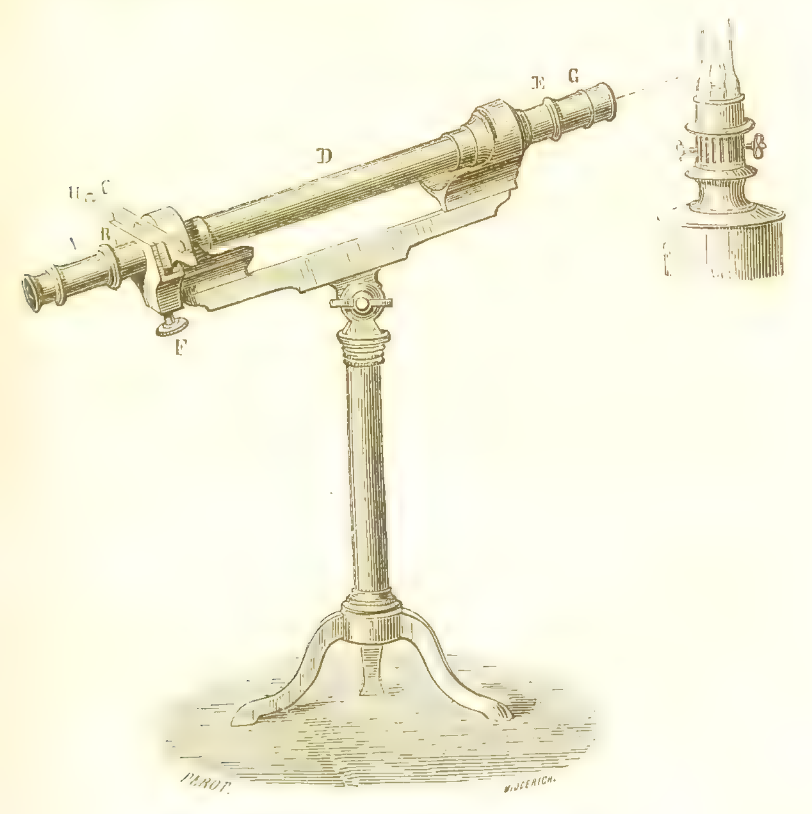


Fig. 6. — Saccharimètre Soleil.

Une lampe Carcel ou mieux encore un bec de gaz donne un rayon lumineux qui traverse un prisme de Nicol G, se polarise et se partage en deux autres rayons; le rayon ordinaire est rejeté en dehors de l'axe de l'appareil, et le rayon extraordinaire, dirigé suivant cet axe, vient traverser une plaque de quarz circulaire E formée de deux moitiés

juxtaposées, d'égale épaisseur, provenant de deux quarz, l'un hémièdre à droite, l'autre hémièdre à gauche. Après avoir traversé le quarz, le rayon lumineux passe dans un tube D de 20 centimètres de longueur qui contient le liquide à examiner. L'effet produit par ce liquide s'ajoute à celui du quarz qui agit dans le même sens et diminue d'autant l'effet du quarz dont l'action est de sens contraire. Au sortir de ce tube, le rayon lumineux traverse une plaque de quarz d'une épaisseur arbitraire, puis deux autres plaques de quarz de rotation semblable pour toutes deux et contraire à celle de la plaque précédente. Ces deux plaques sont taillées en coins, elles peuvent glisser l'une sur l'autre, et devenir par leur superposition plus ou moins épaisses que la plaque de quarz précédente. Ce mouvement s'effectue au moyen d'une crémaillère ; on lit sur une règle d'ivoire C graduée et munie d'un repère le sens du mouvement et son intensité. Quand les deux plaques superposées font une épaisseur égale à celle de l'autre plaque, le point de repère est au zéro, parce que ces deux systèmes de plaques exercent une rotation égale et de sens contraire, par conséquent leur effet est nul. Il en est de même si le tube contient un corps inactif. Mais si ce tube contient, par exemple, une substance qui dévie à droite le plan du rayon polarisé, son effet s'ajoute à la plaque de quarz droit, diminue d'autant l'effet de la plaque de quarz gauche ; pour rétablir l'équilibre, *compenser* l'effet dû au liquide, on fait glisser les deux plaques l'une sur l'autre ; ce qui fait donner le nom de *compensateur* à cette partie de l'appareil. La quantité dont le zéro a été déplacé sur l'échelle graduée indique le sens de la déviation et la mesure de cette déviation. On compense à droite pour un corps qui dévie à gauche ou lévogyre, et à gauche pour un corps dextrogyre.

Un prisme biréfringent sert d'analyseur, il donne la teinte sensible, c'est-à-dire celle qui fait le mieux apprécier la plus minime différence de coloration entre les deux moitiés de la plaque de quarz. Cette teinte sensible est produite par un système de prismes et de lentilles : placé plus

en avant du prisme biréfringent se trouve un quarz taillé perpendiculairement à l'axe, puis une lunette de Galilée, enfin un prisme de Nicol qui tourne à volonté, agit comme analyseur vis-à-vis du dernier quarz et donne la teinte sensible la plus favorable à l'œil de l'observateur (ordinairement le bleu pâle).

11. Pour faire usage du saccharimètre, placez la lampe à l'extrémité G, de manière à éclairer l'appareil suivant son axe. Remplissez d'eau pure un des tubes de 20 centimètres, et, l'ayant mis à la place du tube D, appliquez l'œil à l'oculaire A, enfoncez ou retirez le tube mobile AB, qui porte la lunette de Galilée de façon à distinguer nettement la raie noire qui partage en deux le disque placé en E, formé de deux quarz de sens contraire. Si la teinte n'est pas la même sur les deux moitiés du disque, tournez le grand bouton horizontal F, dans un sens ou dans l'autre pour ramener les deux moitiés du disque à la même teinte. Amenez à coïncider le zéro de la règle graduée avec le trait de l'indicateur en tournant dans un sens ou dans l'autre un petit bouton vertical H, placé à l'extrémité de la règle graduée. Pour rendre plus sensible à l'œil la moindre variation des teintes sur les deux moitiés du disque, faites tourner l'anneau molleté qui sert d'oculaire, et cherchez la teinte qui, pour un très-faible mouvement de la grande vis horizontale F, et par conséquent pour un léger déplacement de l'échelle, produit la plus grande différence de colorations sur les deux moitiés du disque; c'est d'ordinaire une

teinte bleu pâle, mais pour quelques observateurs, c'est une tout autre teinte.

En opérant de cette façon, le zéro de l'échelle correspond exactement au point de repère, les deux moitiés du disque ont la même coloration, leur raie de séparation est nette, et la teinte sensible est produite, donc l'appareil est complétement réglé. Il ne reste plus qu'à remplacer le tube D, plein d'eau, par un tube contenant la liqueur que l'on veut examiner. Si cette liqueur est active, elle produit immédiatement une coloration inégale sur les deux moitiés du disque. Pour rétablir l'égalité des teintes, faites tourner la crémaillère au moyen du bouton F, de manière à faire glisser la règle graduée et par conséquent les deux quarz du compensateur. Si ce mouvement de la crémaillère se fait de gauche à droite, la substance est lévogyre, puisque la compensation s'effectue à droite ; au contraire, elle est dextrogyre, si la compensation a lieu à gauche. Le nombre des degrés indique la richesse en matière active, mais ces degrés n'ont pas la même valeur pour les différentes substances actives.

L'appareil est réglé de telle sorte que $164^{gr},71$ de sucre de canne ou $201^{gr},9$ de lactose, ou $225^{gr},63$ de glycose en dissolution dans l'eau distillée de manière à faire occuper au liquide un volume exact d'un litre, donnent 100° de déviation à droite, quand on examine ces dissolutions dans un tube de 20 centimètres de longueur. Chaque degré du sac-

charimètre correspond donc à 1^{gr},647 de sucre de canne, 2^{gr},019 de lactose, et 2^{gr},256 de glycose.

Saccharimètre Laurent. — L'instrument de M. Laurent offre une plus grande sensibilité et il n'exige pas des

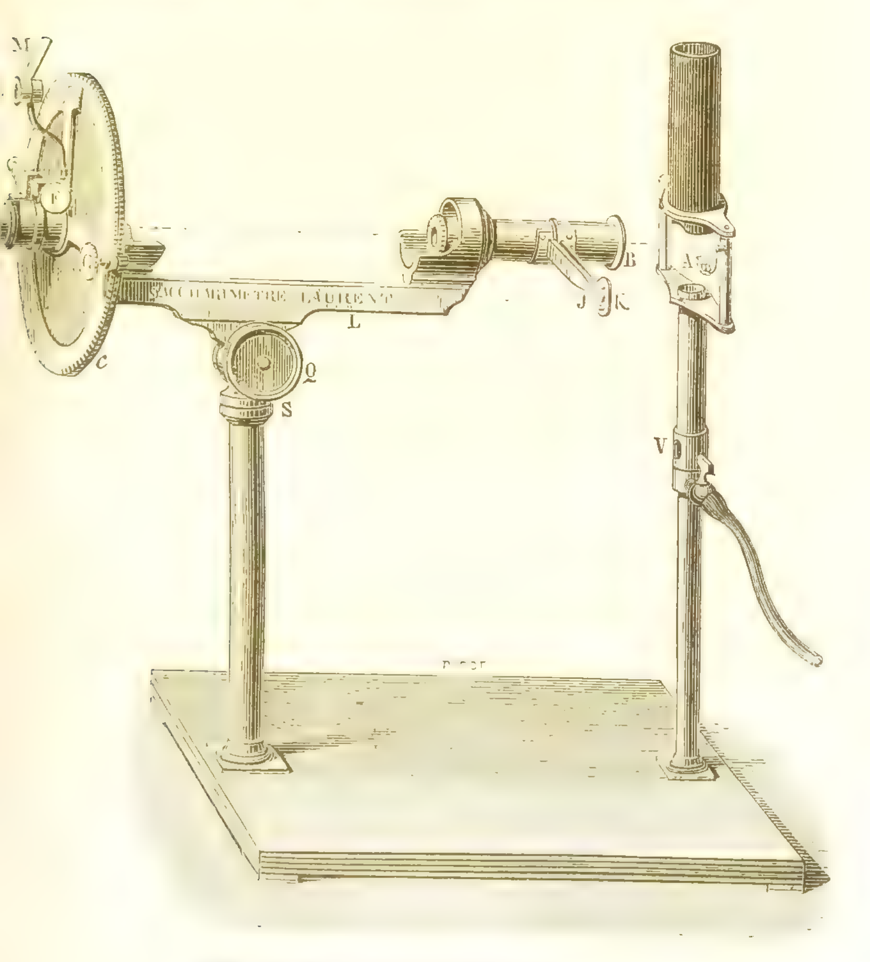


Fig. 7. — Saccharimètre Laurent.

liqueurs aussi parfaitement décolorées que le saccharimètre Soleil. On l'éclaire à la lumière monochromatique

du sodium obtenue en plaçant dans le brûleur à gaz A (*fig.* 7) un godet en toile de platine contenant du chlorure de sodium fondu. La cuiller qui contient le chlorure sodique est placée sur le côté de la flamme, de telle façon que le jet de lumière jaune, étroit et très-brillant, arrive un peu obliquement suivant l'axe de la flamme du gaz.

La manipulation de cet appareil diffère notablement de celle du saccharimètre Soleil. On met d'abord l'appareil au point en interposant entre le polariseur et l'analyseur un tube de 20 centimètres de longueur rempli d'eau distillée. On lève le levier K et le bouton molleté Q, après quoi on dirige l'axe de l'instrument vers la flamme du brûleur A.

La loupe L sert à voir les divisions de la plaque circulaire éclairées par le réflecteur M. Le bouton G sert à amener le zéro du vernier de la septième division à droite ou à gauche du zéro de la division en centièmes de sucre ou sur un degré et demi environ si l'on opère avec la division en demi-degrés. On voit alors, en regardant en O, un disque divisé en deux moitiés jaunes, et l'on tire ou on enfonce le tube O de façon que la ligne de séparation des deux moitiés de ce disque soit vue bien nettement. L'appareil ainsi réglé, les deux moitiés du disque sont d'un gris jaunâtre sombre et d'égale intensité. Pour obtenir ce résultat, on tourne le bouton F. Le moindre mouvement imprimé au bouton G rend les tons inégaux sur les deux moitiés du disque.

En remplaçant le tube d'eau distillée par un tube contenant une solution de sucre ou de toute autre substance jouissant du pouvoir rotatoire, les deux moitiés du disque se colorent inégalement ; l'un devient presque noire et l'autre très-claire. On rétablit l'égalité de tons par une série d'oscillations du bouton G. Si le vernier a dû tourner à droite, le pouvoir rotatoire est à droite ; au contraire, si le vernier a tourné à gauche, le pouvoir rotatoire est à gauche. Dans le cas des liqueurs sucrées incomplétement dé-

colorées, on fait arriver (au moyen du levier K) une plus grande quantité de lumière dans l'appareil.

Les degrés de cet instrument correspondent aux quantités de sucre indiquées par l'appareil Soleil.

Une instruction détaillée jointe à ce saccharimètre fournit d'ailleurs tous les détails nécessaires.

CHAPITRE II

RÉACTIFS.

13. On doit avant toutes choses s'assurer de la pureté des réactifs ; c'est la première condition d'une bonne analyse. Nous ne donnerons ici que quelques indications sur les réactifs les plus en usage, renvoyant pour plus amples renseignements aux traités généraux d'analyse chimique. La table des matières indique les solutions spéciales décrites dans le cours de l'ouvrage.

16. On trouve généralement dans un état de pureté suffisant dans les pharmacies les réactifs suivants :

Perchlorure de fer liquide ;

Potasse et soude caustiques ;

Oxyde de mercure ;

Acides citrique, tartrique, acétique, phosphorique trihydraté.

L'acide oxalique des pharmacies a besoin d'être soumis à une nouvelle cristallisation dans l'eau distillée.

14. Les sels suivants, que l'on se procure aisément dans le commerce et dans les pharmacies, n'ont besoin que d'être soumis à une ou à deux cristallisations dans l'eau distillée pour donner des résultats satisfaisants :

Carbonate, acétate, phosphate, sulfate et borate de soude ;

Azotate, chromate neutre et bichromate de potasse ;

Cyanoferrure de potassium ;

Oxalate, chlorhydrate d'ammoniaque ;

Sulfate de magnésie ;

Chlorure et azotate de baryte ;

Azotate et acétate neutre de plomb ;

Sulfate de cuivre.

15. L'eau distillée, l'alcool, l'éther, le chloroforme, la ben-

zine, le sulfure de carbone, les acides acétique, azotique, chlorhydrique, oxalique, sulfurique, l'ammoniaque, son chlorhydrate, son azotate, son oxalate, dans un état parfait de pureté, sont incolores ou donnent des solutions incolores, et ne laissent pas de traces de résidu quand on les chauffe à une température suffisamment élevée. La même observation s'applique au mercure et à ses combinaisons avec les éléments volatils.

L'eau distillée ne doit pas être troublée par la solution d'azotate d'argent qui décèlerait les chlorures, par l'oxalate d'ammoniaque qui décèlerait la chaux, par le chlorure de baryum qui indiquerait la présence des sulfates si le précipité ne se dissolvait pas dans l'acide chlorhydrique pur, enfin n'être pas précipitable par le bichlorure de mercure qui accuserait la présence de l'ammoniaque.

16. Acides. — *Acide azotique.* — L'acide ordinaire du commerce suffit dans la plupart des cas. — L'acide pur n'est pas troublé quand on l'additionne d'une solution très-étendue d'azotate d'argent qui décèlerait l'acide chlorhydrique, ni par une solution très-étendue d'azotate de baryte qui prouverait l'existence de l'acide sulfurique.

Acide chlorhydrique. — Celui du commerce contient ordinairement du fer, qui gène dans quelques réactions. Ferrugineux, il donne un résidu jaune. Pur, il n'est pas précipité par le chlorure de baryum ; il ne décolore pas l'iodure d'amidon, et ne colore pas en bleu l'empois d'amidon additionné d'iodure de potassium (Cl ou Fe^2Cl^3). Chauffé avec du bioxyde de manganèse, il donne du chlore.

Acide sulfurique. — Celui du commerce est suffisant quand il ne s'agit pas d'analyse. Pur, cet acide ne donne pas d'arsenic dans l'appareil de Marsh ; il ne colore pas en rose une solution de protosulfate de fer, ce qui indique l'absence des vapeurs nitreuses. Très-étendu d'eau, il ne donne pas de précipité noir par l'hydrogène sulfuré, preuve qu'il ne renferme ni plomb ni métal précipitable par ce réactif.

17. Alcalis. — *Baryte caustique.* — Le commerce la donne toute préparée, il suffit de la dissoudre dans l'eau,

de faire bouillir la dissolution concentrée, de la filtrer, pour obtenir par le refroidissement des cristaux de baryte hydratée, que l'on fait dissoudre dans l'eau pour avoir de l'*eau de baryte;* on laisse un excès de ces cristaux pour assurer la saturation de la liqueur. Celle-ci doit être conservée à l'abri de l'air, pour éviter toute absorption d'acide carbonique.

L'*ammoniaque* en solution dans l'eau contient ordinairement de l'acide carbonique et divers produits qui gênent quelques recherches. Il vaut mieux la chauffer dans un ballon avec 1/20 de son poids environ de soude caustique liquide, et condenser le gaz dans de l'eau distillée. Ainsi préparée, elle ne contient pas d'acide carbonique et ne trouble pas la solution des chlorures de calcium et de baryum, ni l'eau de chaux, enfin ne donne pas de résidu quand on l'évapore.

18. Sels et réactifs divers. — *Azotate d'ammoniaque.* — Pur, il est blanc, entièrement volatil ; sa solution ne précipite ni par le chlorure de baryum, ni par l'azotate d'argent. Il s'obtient par la saturation de l'ammoniaque pure étendue d'eau par l'acide azotique pur dilué.

Chlorure de calcium. — Dissolvez du marbre blanc dans de l'acide chlorhydrique pur, évaporez à siccité, puis chauffez au rouge naissant. Reprenez par l'eau ; la solution devra être incolore, et ne donner de précipité ni par l'hydrogène sulfuré, ni par le cyanoferrure de potassium.

Chlorure de sodium. — Prenez du sel de cuisine bien blanc, dissolvez-le dans 3 fois environ son poids d'eau bouillante, ajoutez goutte à goutte à la solution bouillante du carbonate de soude pour précipiter la magnésie et la chaux. Filtrez, évaporez dans une capsule de porcelaine, et quand la plus grande partie du sel sera cristallisée, recueillez les cristaux encore chauds sur un filtre de papier, lavez-les avec une petite quantité d'eau distillée. Vous aurez enlevé de cette façon les chlorures de magnésium et de calcium qui rendent le sel ordinaire si déliquescent.

Chlorure de zinc. — Dissolvez du zinc laminé en feuilles minces dans de l'acide chlorhydrique étendu de 2 fois son

volume d'eau, en ayant soin que le liquide acide soit en quantité insuffisante pour dissoudre tout le métal. Décantez la dissolution rendue limpide par le repos, faites-la traverser par un courant de chlore pour peroxyder le fer qu'elle contient, chauffez ensuite la dissolution pour chasser l'excès de chlore. Cela fait, portez-la à l'ébullition avec 1/100 environ de son poids d'oxyde de zinc, faites-la bouillir pour que l'oxyde de fer se dépose. Laissez reposer, filtrez et concentrez en consistance fortement sirupeuse.

Chlorhydrate d'ammoniaque. — Dissolvez dans l'eau pure du chlorhydrate d'ammoniaque bien blanc. — Si vous n'avez pas de sel ammoniac pur, mais un sel ferrugineux, versez dans la liqueur du sulfhydrate d'ammoniaque et laissez déposer un précipité noir de sulfure de fer. Décantez, ajoutez de l'acide chlorhydrique de manière à rendre la liqueur acide, portez-la à l'ébullition, filtrez-la bouillante pour séparer le soufre, neutralisez avec de l'ammoniaque pure et laissez cristalliser. Ce sel est entièrement volatil sur la lame de platine.

Carbonate de potasse sodé. — Ce mélange, plus fusible que chacun de ses composants, sert à désagréger les silicates et les sulfates insolubles. On l'obtient en mélangeant intimement 13 p. de carbonate de potasse desséché avec 10 p. de carbonate de soude anhydre, ces deux sels étant parfaitement purs.

Oxyde de plomb blanc hydraté. — Pour l'obtenir, versez une solution d'acétate neutre ou d'azotate de plomb dans une solution étendue d'ammoniaque employée en excès. Lavez bien le précipité, et conservez-le humide pour faciliter son action.

Solution alcaline d'oxyde de bismuth. — On ajoute 5 grammes d'acide tartrique à un mélange de 5 grammes de sous-azotate de bismuth et 30 grammes d'eau distillée, puis on ajoute peu à peu assez de la lessive caustique de soude pour rendre la dissolution complète. Il faut garantir cette dissolution de l'accès de l'air, ou plutôt de l'acide carbonique ; ce réactif a besoin d'être renouvelé fréquemment.

Réactif Millon. — Ce réactif est un mélange d'azotate

mercurique, d'azotate mercureux et d'acide nitreux. Les deux sels purs, séparés ou réunis, ne donnent pas la coloration rouge avec les matières albuminoïdes : la présence de l'acide nitreux est nécessaire. Pour l'obtenir, faites réagir sur du mercure un poids égal d'acide azotique à 4 1/2 équivalent d'eau ; la réaction se fait spontanément, et, si elle se ralentit, chauffez doucement jusqu'à dissolution complète du métal, ajoutez 2 volumes d'eau à 1 volume de liqueur mercurielle. Il se fait un dépôt cristallin ; décantez l'eau mère qui le surnage, et employez ce liquide pour caractériser les matières albuminoïdes.

La solution de *sulfate d'aniline* destinée à la recherche de l'acide azotique et des chlorates se prépare en dissolvant 1 partie d'aniline dans 5 parties d'acide sulfurique dilué.

Liqueur de Fehling. — Dissolvez 34gr,64 de sulfate de cuivre cristallisé dans six fois le même poids d'eau distillée (207gr,8) ; d'autre part, dissolvez 173 grammes de tartrate de potasse et de soude cristallisé dans 500 à 600 grammes d'une lessive de soude caustique d'une densité égale à 1,12 (1) ; versez cette solution dans celle de sulfate de cuivre, agitez pour que la dissolution s'opère, puis ajoutez assez d'eau distillée pour compléter le volume exact d'un litre. Vous obtiendrez une belle liqueur bleue qui se conservera longtemps sans donner un dépôt d'oxyde cuivreux réduit, si vous la maintenez dans un lieu frais et obscur. N'employez à cette préparation que des *sels purs* pour éviter des réactions qui modifieraient tôt ou tard le titrage de la liqueur.

Le titrage de la liqueur de Fehling est fondé sur ce fait qu'un équivalent de glycose décolore ou réduit 10 équivalents de sulfate de cuivre cristallisé. Chaque centimètre cube de la liqueur de Fehling est totalement réduit par

(1) 240 grammes de lessive des savonniers à 36° Baumé, soit 1,334 au densimètre, et 360 grammes d'eau distillée donnent 600 grammes de lessive de densité 1,12, contenant à très-peu près 80 grammes de soude fondue.

5 milligrammes de glycose, par conséquent un litre de cette liqueur est complètement décoloré par 5 grammes de glycose.

Réactifs de Nessler. — Ce réactif sert à mettre en évidence des traces d'ammoniaque. Il consiste en une solution de 2 grammes d'iodure de potassium dans 5 grammes d'eau distillée; on dissout, dans ce liquide à chaud, du biiodure de mercure de manière à le saturer. Après refroidissement, on ajoute 20 grammes d'eau, on laisse reposer pendant quelques heures, on filtre, et à chaque 20 centimètres cubes du liquide filtré on ajoute 30 centimètres cubes de lessive de potasse caustique aussi exempte que possible de carbonate alcalin. On filtre de nouveau, s'il est nécessaire.

Molybdate d'ammoniaque. — Ce sel, dissous dans 4 fois son poids d'ammoniaque liquide, et la dissolution additionnée de 15 parties d'acide azotique de densité 1,20, donne une solution acide qui constitue un excellent réactif pour déceler la présence des phosphates. La solution doit être conservée pendant quelque temps dans un endroit chaud, afin de faciliter la séparation d'une petite quantité d'acide phosphorique qui pourrait se trouver mêlée au molybdate; ce léger dépôt jaune séparé par décantation, on a un réactif incolore qui donne un précipité jaune dans les solutions acides de phosphate (phosphomolybdate d'ammoniaque), précipité insoluble dans un excès de solution de molybdate. Il faut employer un volume de solution de molybdate au moins égal à celui de la solution phosphorique; une légère élévation de température hâte la formation du précipité jaune. L'acide arsénique se comporte vis-à-vis de ce réactif comme l'acide phosphorique.

Benzoline. — C'est l'essence de pétrole ou essence inflammable que l'on trouve chez les épiciers et qui a été soumise à une rectification préalable au bain-marie d'eau bouillante. On recueille les deux tiers de la quantité de liquide soumise à la distillation. Excellent dissolvant des matières grasses.

Teinture et papier de tournesol. — On triture dans un

mortier de porcelaine le tournesol en pains du commerce avec de l'eau distillée; la solution bleue sert à tremper des bandes de papier qu'on laisse sécher à l'air. La solution bleue filtrée est conservée sous le nom de teinture de tournesol; en flacon complétement clos, elle se décolore quelquefois, on lui rend sa coloration en l'exposant à l'air.

Charbon animal lavé. — Délayez du charbon animal grossièrement pulvérisé dans vingt fois son poids d'eau bouillante, ajoutez de l'acide chlorhydrique, laissez en contact et agitez pendant un jour; au bout de ce temps rejetez le liquide par décantation, et lavez le résidu à grande eau, tant qu'il rougira le tournesol.

Le charbon de sang a besoin de subir le même traitement pour être dépouillé des sels qu'il contient.

Empois d'amidon. — Pour mettre en évidence la présence de l'iode libre dans un liquide, on se sert d'une solution d'amidon. On divise à froid un gramme d'amidon bien blanc dans de l'eau distillée, on fait bouillir, et l'on filtre la liqueur bouillante de manière que le volume de la solution soit de 100 à 150 centimètres cubes.

CHAPITRE III

MATIÈRES ALBUMINOIDES.

19. **Considérations générales.** — Le sang, les muscles, la plupart de nos tissus et de nos humeurs sont essentiellement constitués par des matières dont la composition centésimale est à très-peu près la même pour toutes; leurs caractères communs sont nombreux et ce n'est souvent que par des caractères d'une très-mince valeur qu'on les distingue les unes des autres. Quelques-unes d'entre elles se montrent également avec toutes leurs propriétés dans l'organisme végétal et dans l'organisme animal. Les cheveux, les poils, les ongles, les cornes, l'épiderme, les fanons de baleine font partie de ce groupe.

Tous ces corps sont azotés, tous renferment du soufre comme élément. Leur composition centésimale est à très-peu près celle-ci :

Carbone	53
Hydrogène	7
Azote	15,5
Oxygène	23
Soufre. 0,8 à	1,5
	100,0

Pendant longtemps on a cru que le phosphore était une partie intégrante de la matière organique,

maintenant on s'accorde à le considérer comme existant tout entier à l'état de phosphate indépendant de la substance organique.

Les matières albuminoïdes sont généralement considérées comme des amides.

20. **Caractères chimiques.** — Chauffées en vase clos ou à l'air libre, les matières albumineuses dégagent de l'ammoniaque et divers produits pyrogénés. Elles laissent un résidu de cendres composées de chlorures, phosphates, sulfates ; ces derniers ont emprunté une partie de leur soufre à l'élément organique.

Au contact de l'eau, dans un milieu d'une température douce, les matières albumineuses entrent bientôt en putréfaction. Elles produisent de l'ammoniaque, de l'hydrogène sulfuré, du sulfhydrate d'ammoniaque, des acides formique, acétique, de la leucine, de la tyrosine et des produits fétides mal connus. A un degré moins avancé de décomposition, elles agissent comme ferments.

L'acide chlorhydrique bouillant donne avec ces matières une solution qui, d'abord violacée, finit par prendre une teinte bleuâtre. Ce caractère est plus facile à produire avec l'albumine qu'avec la plupart des autres substances de ce groupe.

Au contact de l'iode les matières albumineuses prennent une coloration jaune qui sert à les faire reconnaître sous le microscope.

Chauffées avec une solution très-concentrée de potasse caustique, elles se dissolvent. La solution contient une matière albumineuse que l'acide acétique peut précipiter et que l'on a regardée comme identique, quelle que fût la substance albumineuse. C'est à cette substance que l'on a donné le nom de *protéine*. La potasse, en réagissant sur les matières albumineuses, leur enlève une partie de leur soufre, pour former du sulfure de potassium ; aussi, en versant dans une pareille liqueur une solution d'acétate de plomb ou de sulfate de cuivre, on obtient obmédiatement un précipité noir de sulfure de plomb ou de cuivre. — En remplaçant la potasse caustique par une solution de protoxyde de plomb dans la potasse, on obtient directement le précipité noir de sulfure de plomb.

Comme conséquence de ce qui précède, les matières albuminoïdes, chauffées avec de la potasse ou de la soude caustique dans un creuset d'argent ou sur une lame d'argent, produisent une tache noire de sulfure d'argent.

Mises au contact d'une solution de mercure dans l'acide azotique, les matières albumineuses prennent une coloration rouge caractéristique. Une légère élévation de température manifeste plus rapidement la réaction, qui est d'une remarquable sensibilité.

Les matières albumineuses solubles naturellement, ou amenées en dissolution au moyen d'un al-

cali, dévient à gauche le plan du rayon de lumière polarisée circulairement.

Les solutions des matières albuminoïdes, celles de l'albumine surtout, dissimulent aux réactifs la présence des sels de cuivre, de fer, de chaux et de l'iode ; aussi faut-il se défier de leur présence dans la recherche de ces éléments, et le plus souvent avoir recours à l'incinération préalable pour en manifester l'existence.

L'acide azotique froid jaunit peu à peu les matières albuminoïdes ; à chaud, son action est beaucoup plus rapide. Le corps qui se produit dans cette circonstance joue le rôle d'acide (*acide xanthoprotéique*). Il est jaune orangé, amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, il se dissout dans les alcalis caustiques et donne une solution rouge. L'acide azotique bouillant et la plupart des acides minéraux concentrés le dissolvent. Il sert à caractériser les matières albumineuses. C'est à sa formation que l'épiderme et les plumes d'oiseaux qui ont eu le contact de l'acide azotique doivent leur coloration jaune.

DES MATIÈRES ALBUMINOIDES EN PARTICULIER.

21. Je ne parlerai que des matières albuminoïdes les plus importantes, de celles que l'on rencontre presque chaque jour : l'albumine de l'œuf, l'albumine du sang et des liquides séreux (constituée par la sérine et la fibrine dissoute ou hydropisine), la métalbumine, enfin la paralbumine des kystes de l'ovaire.

22. **Albumine de l'œuf.** — Le blanc d'œuf est constitué par de l'albumine engagée dans un réseau très-fin que l'on rompt par le battage à l'aide d'un paquet de verges. Mis au contact de l'eau, il donne une solution, qui, rendue limpide par filtration, peut servir de type d'essai comme solution d'albumine. Cette liqueur est très-altérable, aussi faut-il n'en préparer que la quantité dont on a besoin dans un court espace de temps. Évaporée dans une capsule de platine à une température fixe de 100°, cette solution albumineuse donne un résidu dont le poids fait connaître la richesse en albumine du liquide qui l'a fourni. Le résidu est de l'albumine brute, contenant $6^{gr},5$ de sels pour 100 grammes d'albumine sèche, et quelques traces de matières extractives et grasses.

D'après Theile, le blanc d'œuf, débarrassé de ses membranes, donne $12^{gr},76$ pour 100 de résidu sec.

Le blanc d'œuf n'est pas de l'albumine pure ; on pourrait le débarrasser de la plus grande partie de ses sels en le soumettant à la dialyse. Pour avoir une solution d'albumine aussi pure que possible, on précipite une solution de blancs d'œufs, provenant d'œufs récemment pondus, par une solution d'acétate basique de plomb, puis on lave le précipité (albuminat de plomb) avec de l'eau distillée. Après un lavage aussi exact que possible, on traite par l'acide carbonique le précipité divisé dans une grande masse d'eau distillée : il se dépose du carbonate de

plomb insoluble, tandis que l'albumine redevenue libre se dissout. La solution albumineuse est filtrée dans un filtre de papier préalablement lavé à l'acide acétique et à l'eau distillée. Pour enlever des traces de plomb, on verse quelques gouttes d'une solution d'hydrogène sulfuré, puis on chauffe le liquide vers 60°, de manière à produire quelques flocons d'albumine coagulée qui entraînent le sulfure de plomb en suspension. La liqueur filtrée est une solution d'albumine pure que l'on peut dessécher à 40° (Würtz).

23. L'albumine, quelle qu'en soit l'origine, peut être considérée comme un sel de soude, dont l'élément organique joue le rôle d'acide. L'albumine de l'œuf est un bi-albuminat de soude, les combinaisons de l'albumine avec les oxydes métalliques ayant reçu le nom d'*albuminats*.

L'albuminat de potasse (caséine) peut être obtenu en versant une solution de potasse caustique dans une solution d'albumine. Le mélange se prend en gelée ; on peut enlever l'excès d'alcali par l'eau. Ce produit n'est coagulable ni par la chaleur ni par l'alcool, et l'acide acétique en sépare une matière blanche qui se dissout dans un grand excès d'acide acétique. Les albuminats alcalins versés dans les solutions des sels de chaux, baryte, zinc, plomb, cuivre, mercure, donnent les albuminats métalliques correspondants. Ces albuminats sont insolubles, ce qui explique l'emploi de l'albumine comme contre-poi-

son du bichlorure de mercure. L'albumine est précipitée par l'acétate basique de plomb; aussi se sert-on de ce dernier sel pour débarrasser une solution sucrée de l'albumine qui gêne les réactions caractéristiques et le dosage du sucre.

24. **Albumine du sang**. — La matière albumineuse du sang et des liquides séreux est constituée par deux éléments distincts, la sérine proprement dite et la fibrine dissoute appelée aussi hydropisine. Cette dernière substance est seule précipitée des liquides séreux bruts et du sérum sanguin par un léger excès de sulfate de magnésie. Dans la pratique courante, on omet cette distinction et l'on appelle albumine l'ensemble de ces deux matières; car, si l'on excepte leur caractère différentiel vis-à-vis du sulfate de magnésie, ces deux substances présentent les mêmes caractères; c'est leur ensemble que l'on dose sous le nom d'albumine ou de matières albumineuses dans les liquides séreux, dans le sérum sanguin.

25. **De la coagulation de l'albumine par la chaleur**. — Un des caractères les plus importants de l'albumine consiste dans sa coagulation par la chaleur. C'est vers 72° que la coagulation devient complète et que l'albumine se prend en masse si sa solution est concentrée. Vers 62° la liqueur commence déjà à se troubler. Suivant que la liqueur

albumineuse est alcaline, acide, neutre ou chargée de substances salines neutres, cette coagulation peut être empêchée, ou rendue plus facile.

26. **Influence des acides et des sels.** — L'addition d'une petite quantité d'un acide qui par lui-même ne coagule pas l'albumine (acides acétique, phosphorique trihydraté) tend à abaisser le point de coagulation de plusieurs degrés. Certains sels neutres, le sulfate de soude, le chlorure de sodium, le sulfate de magnésie, agissent comme les acides précités. En saturant donc les solutions où l'on recherche l'albumine avec l'un de ces sels, le sulfate de soude par exemple, on constate qu'une solution albumineuse commence à se troubler vers 50°. Cette propriété des sels neutres a été mise à profit par Denis pour isoler la *sérine* ou albumine du sérum du sang.

Les acides minéraux, à l'exception de l'acide phosphorique hydraté, coagulent l'albumine à la température ordinaire. L'acide azotique jouit à un haut degré de la faculté de coaguler l'albumine (29). L'acide chlorhydrique en très-petite proportion ne coagule pas l'albumine ; employé en plus grande quantité, il la précipite, et si l'on fait bouillir le précipité dans une liqueur très-chargée d'acide chlorhydrique, la liqueur acide prend une couleur violacée, puis bleuâtre, en même temps que la plus grande partie du précipité disparaît.

27. L'acide acétique ne précipite pas l'albumine. Très-concentré et employé en proportion suffisante, il empêche non-seulement la coagulation de l'albumine à la température de l'ébullition, mais il peut redissoudre l'albumine déjà coagulée par la chaleur. Dans la recherche de l'albumine, l'acidification légère de la liqueur est de première nécessité, puisque l'albumine ne se coagule pas dans une liqueur très-alcaline. Cela montre qu'il ne faut pas non plus forcer la dose d'acide acétique. Le sulfate de soude en solution concentrée précipite l'albumine de sa solution acétique; aussi, *dans la recherche de l'albumine, quand celle-ci n'existe qu'en minime proportion, après avoir acidifié légèrement la liqueur par l'acide acétique, on doit la saturer par du sulfate de soude cristallisé, filtrer la solution, puis la chauffer jusqu'à l'ébullition naissante : si la liqueur se trouble, c'est qu'elle contient de l'albumine.*

Une solution d'albumine dans l'acide acétique, faite à froid, n'est pas précipitée par le sulfate de soude ; si, au contraire, on a dissous, à chaud, de l'albumine dans l'acide acétique concentré, le sulfate de soude précipite la solution, preuve que l'*acide acétique concentré modifie à l'ébullition les qualités de l'albumine et de la sérine.*

28. L'acide phosphorique tri-hydraté se comporte comme l'acide acétique : il redissout très-difficilement l'albumine coagulée. L'acide citrique,

l'acide tartrique, l'acide oxalique et d'autres acides organiques ne coagulent pas non plus l'albumine.

Le tannin et l'infusion de noix de galle précipitent l'albumine en formant avec elle un composé imputrescible et insoluble ; ces réactifs s'emparent également des autres substances albumineuses et les rendent imputrescibles (peau, fibrine).

29. L'acide azotique coagule l'albumine sans se combiner avec elle. Si l'acide est très-étendu, au dixième par exemple, il se fait tout d'abord un trouble aux points de contact de l'acide et du liquide, et ce trouble disparaît dès qu'on agite la masse. Le précipité ne devient permanent qu'autant que l'on a versé une quantité déjà considérable d'acide. Pour expliquer ce fait, on peut admettre que les premières gouttes d'acide faible s'emparent de l'alcali combiné avec la matière albumineuse, et isolent l'albumine de sa combinaison. Mais bientôt l'acide réagit sur les phosphates du liquide, s'empare de leurs bases, isole l'acide phosphorique qui réagit à son tour sur l'albumine coagulée et la redissout. Les phosphates acides agissent comme l'acide phosphorique libre pour empêcher la précipitation de l'albumine par l'acide azotique.

Sans refuser absolument ce rôle à l'acide phosphorique, j'espère démontrer que la précipitation par l'acide azotique n'a lieu que dans un milieu très-chargé de cet acide. D'ailleurs, les liquides albumineux, l'urine elle-même, contiennent

beaucoup de chlorure de sodium ; pourquoi ne considérer que l'action de l'acide azotique sur les phosphates, et négliger celle qu'il exerce sur les chlorures et sur les sulfates, etc. ? La réaction de l'acide azotique sur une liqueur albumineuse est certainement bien plus compliquée qu'une simple formation de phosphates acides.

30. Il n'est même pas nécessaire d'invoquer l'action de l'acide phosphorique. En effet, une solution d'albumine pure dans l'eau distillée n'est précipitée par l'acide azotique qu'au fur et à mesure que l'acide azotique est versé en plus grande quantité. Si l'on ne faisait que saturer l'alcali en combinaison avec la matière albumineuse, on ne produirait qu'un léger trouble. Ce n'est que dans une liqueur *très-acide* que l'albumine est complétement précipitée, encore cet effet n'est-il jamais produit qu'imparfaitement. On conçoit dès lors que le trouble produit par quelques gouttes d'acide azotique affaibli dans une solution albumineuse se redissolve par l'agitation, puisque la masse totale est à peine acidifiée. D'autre part, si l'on précipite par l'acide azotique en léger excès une solution d'albumine pure dans l'eau distillée, et que l'on recueille le précipité sur un filtre, le premier liquide qui passe (très-acide) peut n'être précipitable ni par l'acide azotique, ni par la chaleur même en présence du sulfate de soude. Quand tout le liquide s'est écoulé, si on lave le précipité à l'eau distillée, les premières eaux de

lavage (peu acides) sont faiblement coagulables par la chaleur, et facilement précipitables par l'acide azotique et le sulfate de soude ; au fur et à mesure que l'on verse sur le précipité de nouvelles quantités d'eau distillée, l'eau qui filtre (neutre ou presque neutre) contient des quantités d'albumine de plus en plus grandes, bien qu'il n'y ait ni acide phosphorique, ni phosphates acides.

Pour confirmer les idées qui précèdent, j'ai fait les deux expériences suivantes. 1° De l'albumine de l'œuf a été obtenue pure, exempte de sels, par la méthode de M. Wurtz; sa solution aqueuse n'était précipitable par l'acide azotique au dixième qu'alors que la proportion de cet acide était devenue considérable. Il n'y avait aucune trace d'acide phosphorique dans le liquide.

2° J'ai précipité par l'alcool plusieurs liquides séreux, et l'un d'eux tout particulièrement chargé de métalbumine ; le précipité fut lavé avec de l'alcool additionné d'acide acétique, puis séché en grande partie à l'air. Redissoute dans l'eau, la métalbumine n'était précipitable par l'acide azotique étendu qu'alors que cet acide était versé en grande quantité. Les premières gouttes d'acide troublaient la solution, mais l'agitation du liquide déterminait la redissolution rapide du précipité.

Je me crois donc autorisé à dire que l'action de l'acide phosphorique n'a pas besoin d'être invoquée, et que l'albumine est précipitée par l'acide azotique,

comme par l'alcool, comme par la solution d'acide phénique, sans contracter de combinaisons avec ces réactifs, et que ce n'est que dans un milieu suffisamment riche en acide azotique que l'albumine devient insoluble.

31. **Influence des alcalis et des sels.** — L'addition d'un alcali (ammoniaque, potasse, soude ou leurs carbonates) exerce sur la coagulation un retard d'autant plus sensible que la solution albumineuse est rendue plus alcaline. Une grande quantité d'alcali empêche tout à fait la coagulation, même à la température de l'ébullition. Aussi la fermentation putride, donnant lieu à un dégagement d'ammoniaque, prive l'albumine de la faculté de se coaguler par la chaleur. Quelques liquides séreux sont tellement chargés de carbonate de soude (liquide céphalo-rachidien), qu'ils ne se coagulent pas par la chaleur, si préalablement on n'a pas sursaturé leur alcali par l'acide acétique.

32. Les solutions albumineuses additionnées d'une grande quantité d'acide acétique sont précipitées par le cyanoferrure de potassium. La combinaison de cyanoferrure et d'albumine contient environ 6 p. 100 de cyanoferrure, elle est soluble dans un excès d'albumine. Ce précipité sert quelquefois à caractériser l'albumine. D'ailleurs, toutes les solutions de matières albuminoïdes dans l'acide acétique concentré sont précipitables par ce réactif.

La solution d'azotate de mercure chargée de vapeurs nitreuses précipite et colore en rouge la solution d'albumine : cet effet est rapidement produit quand on élève la température (réactif Millon).

33. **Influence de divers composés**. — La créosote, l'acide phénique, l'alcool coagulent l'albumine.

L'alcool précipite l'albumine de ses dissolutions en quantité d'autant plus grande que l'on a versé plus d'alcool ; mais si l'alcool est faible ou n'est employé qu'en minime quantité, ce qui revient au même, l'eau redissoudra la plus grande partie du précipité. La partie qui se redissout est un albuminat alcalin, tandis que la partie qui reste coagulée est presque dépourvue d'alcali. Si l'on avait fait usage d'alcool très-concentré et en grande quantité, le précipité ne serait presque plus soluble dans l'eau, à moins que le contact de la solution alcoolique n'ait duré que quelques instants (*métalbumine, paralbumine*). L'addition d'un acide favorise la coagulation de l'albumine par l'alcool, tandis qu'un alcali l'empêche. (Voir § 35.)

34. Le perchlorure de fer coagule l'albumine ; on a utilisé cette propriété dans le traitement des anévrysmes et des varices.

Le bichlorure de mercure précipite l'albumine de ses dissolutions ; aussi l'albumine est-elle employée

comme contre-poison du sublimé, parce que le composé mercuriel qui résulte de leur combinaison est moins vénéneux.

Les sels de plomb, de cuivre sont aussi précipités par l'albumine du sang, ce qui doit être pris en considération dans les empoisonnements par ces métaux.

35. **Caractères distinctifs de l'albumine de l'œuf et de la sérine ou albumine du sérum.** — Tout fraîchement pondu, le blanc d'œuf est légèrement acide au tournesol, tandis que les liquides séreux (kystes ovariques, hydrocèle), et le sérum du sang sont alcalins ; de plus ces derniers liquides laissent fréquemment dégager des bulles d'acide carbonique au moment même de leur extraction, quand on les additionne d'acide acétique ; il n'est pas possible d'invoquer ici la putréfaction du liquide, mais bien la présence des bicarbonates alcalins, puisque ces liquides sont exempts de carbonate d'ammoniaque.

Le sérum du sang et les liquides séreux sont plus riches en matières salines que le blanc d'œuf. Les liquides séreux et le sérum du sang ne sont pas coagulés par l'éther, qui coagule partiellement le blanc d'œuf. Ce même blanc d'œuf, devenu légèrement alcalin (ammoniacal) par un commencement de décomposition putride, n'est plus coagulable par l'éther.

L'albumine de l'œuf injectée dans les veines ou sous la peau passe bientôt dans l'urine, tandis que l'albumine du sérum injectée sous la peau ne se retrouve pas dans ce liquide. Le sérum ou le sang défibriné injecté directement dans le sang d'un lapin passe dans l'urine (Cl. Bernard).

La sérine ou albumine des liquides séreux ne peut pas être obtenue absolument pure, exempte de sels, par le procédé de M. Wurtz.

Ce sérum est d'ailleurs un liquide complexe que nous étudierons plus loin. Si l'on dissout un blanc d'œuf dans son poids d'eau distillée, de façon à avoir un liquide albumineux à peu près aussi riche en matière solide que le sérum du sang, et que l'on précipite cette solution par 4 à 5 fois son volume d'alcool à 90°, le précipité ne se redissout presque pas dans l'eau.

L'albumine du sérum du sang, précipitée par 4 à 5 fois son volume d'alcool à 90°, puis lavée à l'alcool, se redissout en assez grande proportion dans l'eau distillée. Par un séjour très-prolongé sous l'alcool concentré la sérine perd presque entièrement la faculté de se redissoudre dans l'eau distillée. La sérine séparée de ses solutions par l'acide azotique se redissout plus aisément dans l'eau que l'albumine de l'œuf obtenue dans les mêmes conditions.

La sérine possède un pouvoir rotatoire vers la gauche plus considérable que celui de l'albumine de l'œuf.

36. Recherche de l'albumine. — Les réactions qui caractérisent l'albumine ne sont pas toutes utilisées quand il s'agit de sa recherche. Mais il importe de connaitre les conditions qui viennent compliquer les réactions, font prendre pour de l'albumine ce qui n'en est pas, et laissent méconnaître sa présence où elle existe réellement.

La recherche de l'albumine dans les divers liquides de l'économie est fondée sur les trois ordres de réactions suivantes :

1° L'albumine est coagulable dans des solutions légèrement acides et même neutres, quand la température du liquide est élevée vers 65° à 80°. L'addition au liquide d'un sel neutre, le sulfate de soude, favorise cette coagulation, et la rend plus parfaite.

2° L'albumine est précipitée de ses dissolutions par l'acide azotique (29).

3° L'albumine est précipitée de ses dissolutions par une solution d'acide phénique (45 et suiv.).

L'histoire de l'urine albumineuse, l'action de l'acide azotique sur ce liquide, les cas particuliers, les difficultés que l'on rencontre dans la recherche de l'albumine de l'urine sont décrits au chapitre *Urines albumineuses*.

37. Recherche de l'albumine au moyen de la chaleur. — Pour déceler la présence de l'albumine dans l'urine ou dans tout autre liquide de l'économie, assurez-vous d'abord que ce liquide

est acide et rougit nettement le papier de tournesol. Pour atteindre ce but, ajoutez goutte à goutte une quantité suffisante d'acide acétique faible en agitant sans cesse le liquide, puis saturez-le de sulfate de soude cristallisé, et parfaitement pur. Cela fait, filtrez la liqueur, remplissez-en aux trois quarts un tube de verre, chauffez-le sur la lampe à alcool dans la partie supérieure seulement (*fig.* 8) en tenant le

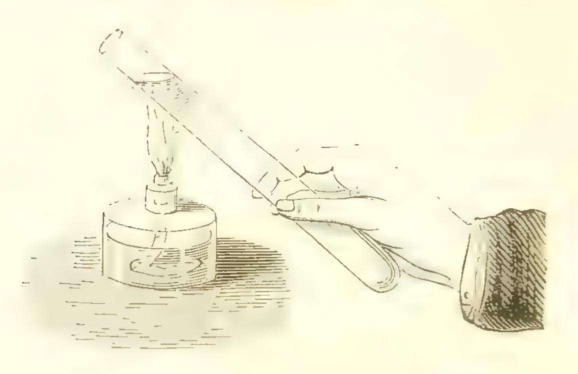


Fig. 8.

tube incliné. Vous pourrez tenir le tube par la partie inférieure, et le tourner sans cesse autour du même axe pour répartir bien également la chaleur à la surface du liquide. Gardez-vous de chauffer la partie du tube qui n'a pas le contact du liquide, vous la feriez bientôt éclater. Quand la température se sera élevée vers 60°, le liquide deviendra opalescent, puis, la température s'élevant à 72° — 80°, le trouble sera plus manifeste, s'il y a de l'albumine. Il n'est pas nécessaire de chauffer jusqu'à l'ébullition pour produire la coagulation de l'albumine,

mais on est bien plus sûr d'avoir complété le coagulum quand un commencement d'ébullition se manifeste par des bulles de plus en plus grosses qui s'élèvent le long des parois du verre.

Le trouble produit par le coagulum est parfois très-faible, il tranche pourtant avec la couche sous-jacente dont la température s'est très-peu élevée à cause de la faible conductibilité du liquide. Aussi faut-il prendre garde de mélanger les deux couches par une agitation trop brusque.

Dans d'autres cas, ce sont les plus fréquents, le trouble est plus complet, des flocons blancs se séparent et se déposent lentement; enfin, si l'albumine existe dans une proportion considérable, le coagulum se prend en une masse solide, et, si l'on chauffe le tube dans toute sa longueur, on peut, l'opération terminée, le retourner sans qu'il s'écoule une seule goutte de liquide.

L'emploi du sulfate de soude est inutile quand la proportion de l'albumine n'est pas trop faible, il suffit de rendre le liquide légèrement acide par l'acide acétique.

Si vous n'avez à votre disposition qu'une très-faible dose de liquide, employez un tube très-étroit, de quelques millimètres seulement de diamètre; l'opération réussira tout aussi bien.

38. *Le trouble produit par la chaleur ne doit pas disparaître quand on ajoute à la liqueur encore chaude, goutte à goutte, de l'acide acétique ou de*

l'acide azotique. Une urine, par exemple, peut rougir légèrement le papier de tournesol, parce qu'elle est chargée d'acide carbonique, et, quoique dépourvue de toute trace d'albumine, se troubler dès que la chaleur agit sur elle. Dans ce cas, elle dépose du phosphate bibasique de chaux, parfois du carbonate de chaux que l'acide carbonique maintenait en dissolution. Au fur et à mesure du dégagement de l'acide carbonique en bulles visibles, le liquide se trouble. Vient-on à faire tomber à sa surface quelques gouttes d'acide acétique ou d'acide azotique faible, le liquide va s'éclaircir instantanément s'il ne renferme pas d'albumine, et si le trouble est le résultat unique de la présence du carbonate et du phosphate de chaux. Des bulles d'acide carbonique se dégageront si le liquide est encore chaud. L'acide chlorhydrique produit dans ce cas le même effet que l'acide acétique et l'acide azotique, et rend à l'urine toute sa transparence. *Mais, si le trouble produit par la chaleur ne disparaît pas quand on ajoute à l'urine encore chaude* 1/20e *de son volume d'acide azotique, c'est qu'elle renferme de l'albumine.*

Ce qui vient d'être dit pour le cas particulier et très-fréquent d'une urine albumineuse s'applique également à toutes les liqueurs albumineuses. Bien plus, quand les liquides séreux peu riches en albumine sont très-chargés de carbonate de soude (liquide céphalo-rachidien), la coagulation de l'albu-

mine ne s'effectue pas par la chaleur seule, et, si l'on observe un léger trouble par l'action d'une température voisine de celle de l'ébullition, il est aisé de constater, *après le refroidissement complet*, que le dépôt blanchâtre que l'on peut isoler par repos et décantation (carbonate et phosphate calcaire) se dissout dans l'acide acétique faible. Ce qui précède prouve combien il est important d'aciduler tout d'abord le liquide par l'acide acétique, parce que cet acide sature l'alcali qui maintiendrait la matière albumineuse en dissolution même dans un liquide bouillant, et qu'il s'oppose en même temps à la précipitation des phosphates. — Si, au contraire, on chauffe jusqu'à l'ébullition un liquide séreux assez alcalin pour que l'albumine reste en dissolution, l'acide acétique versé goutte à goutte dans le liquide *bouillant* ou *presque bouillant* dissoudra immédiatement le trouble produit par le phosphate de chaux et le carbonate de chaux, et fera apparaître à sa place le précipité d'albumine coagulée.

39. Dosage de l'albumine. — Ce qui suit est applicable au blanc d'œuf dissous, au sérum du sang, aux divers liquides séreux, à l'urine albumineuse.

Trois méthodes principales servent au dosage des matières albumineuses : 1° l'emploi de la chaleur après acidification légère du liquide ; 2° l'emploi de l'alcool concentré ; 3° l'emploi d'une solution d'acide phénique.

Ce que j'ai dit précédemment de l'acide azotique

montre que cet acide ne peut pas servir au dosage de l'albumine, car le coagulum albumineux, fût-il complet, ne pourrait pas être lavé sur le filtre avec de l'eau distillée sans se redissoudre en grande partie. D'autre part, l'albumine s'altère rapidement au contact de l'acide azotique un peu concentré (20).

On a proposé d'apprécier la quantité d'albumine d'un liquide en le chauffant dans un tube à essai ; le coagulum se rassemble peu à peu, et l'on juge approximativement de sa quantité par la hauteur du précipité. Mais la même quantité d'albumine pure ajoutée à des liquides salins ou à de l'urine de diverses densités, donne des résultats extrêmement différents. La nature et la quantité des matières organiques et des sels en dissolution, la couleur du liquide varient trop pour que l'on puisse chiffrer les résultats, lors même que l'on prend la précaution d'acidifier également ces liquides et de les laisser reposer pendant un temps toujours égal. L'opacité du coagulum ne conduit pas à de meilleurs résultats. Ce sont là des approximations et non pas des mesures précises.

40. **Dosage de l'albumine par l'action de la chaleur.** — Au liquide albumineux ajoutez goutte à goutte de l'acide acétique faible jusqu'à ce qu'il offre au papier de tournesol une réaction franchement acide ; cela fait, *filtrez-le*. Cette condition est de rigueur, surtout avec l'urine ; l'oublier, c'est

s'exposer à ajouter à la quantité réelle d'albumine les matières en suspension, les urates, des phosphates, etc., et, si le liquide était alcalin, à maintenir en solution, grâce à cet alcali, une quantité de matière albumineuse proportionnée à la quantité d'alcali libre.

Le liquide acidifié légèrement, pesez-en 10, 20, 50 ou 100 grammes de manière à avoir 2 à 5 décigrammes d'albumine sèche. Cette condition n'est pas rigoureuse, mais elle est commode pour la plus facile dessiccation du précipité. L'habitude de cette opération fait juger vite de la quantité de liquide qu'il est bon d'employer, car, en chauffant dans un tube de verre une partie du liquide, on obtient un trouble dont l'opacité plus ou moins grande sert de guide. S'il suffit de 20 grammes du liquide pour avoir cette quantité d'albumine (4 décigr. environ), portez ce volume à 100 centimètres cubes en ajoutant 80 grammes d'eau. S'il fallait, au contraire, 35 grammes de liquide albumineux, ajoutez 65 grammes d'eau. Cette addition d'eau a pour but d'obtenir un coagulum très-divisé et facile à laver sur le filtre. Chauffez le liquide dans une capsule, sur une lampe à alcool, en remuant sans cesse avec une baguette de verre et maintenez l'ébullition pendant une ou deux minutes. Le coagulum nage au milieu d'un liquide transparent ; pour obtenir ce résultat nettement, il faut quelquefois verser encore quelques gouttes d'acide acétique affaibli.

Jetez le coagulum sur un petit filtre de papier de Suède, d'environ 5 centimètres de rayon, rincez la capsule avec de l'eau distillée que vous jetterez ensuite sur le précipité, lavez bien (1), et desséchez le filtre et son contenu dans une étuve chauffée à 100° et même à 105°, tant que deux pesées consécutives ne vous donneront pas le même poids. Le précipité est très-hygroscopique, et, pendant sa pesée, il absorbe rapidement l'humidité et augmente de poids ; pour parer à cet inconvénient, pesez le filtre entre deux verres de montre appliqués l'un sur l'autre à l'aide d'une pince en laiton, après refroidissement sur l'acide sulfurique.

Du poids total (appareil de verre, pince et filtre chargé d'albumine) il vous faudra déduire le poids du filtre et celui de l'appareil avec sa pince pour avoir le poids de l'albumine. Le poids du filtre aura été apprécié dans les mêmes conditions de dessiccation.

41. On peut simplifier ce mode de procéder de la manière suivante : au lieu de prendre le poids du filtre, placez ce filtre vide sur l'un des plateaux de la balance, équilibrez-le avec un filtre ou du papier à filtre de même nature que vous mettrez sur l'autre plateau. Desséchez cette masse de papier à filtre à la même température que le filtre albuminifère, équilibrez exactement ce dernier filtre placé entre

(1) Dans beaucoup de cas un lavage à l'alcool peut être nécessaire ; je le pratique presque toujours ; le filtre imbibé d'alcool est plus rapidement desséché, et l'albumine est plus pure.

les verres de montre avec des poids non marqués ; cela fait, enlevez le filtre albuminifère, remplacez-le par le papier à filtre desséché à la même température que lui, laissez refroidir le tout sur l'acide sulfurique comme quand il s'est agi du filtre à albumine, replacez l'appareil sur le plateau de la balance, enfin rétablissez l'équilibre détruit par *des poids marqués qui exprimeront le poids de l'albumine.*

Il n'est guère possible avec les matières albumineuses de se servir de filtres doubles, parce que les lavages sont plus lents et que la séparation de ces filtres est souvent impossible à effectuer exactement.

42. En se coagulant, l'albumine entraîne avec elle quelques matières colorantes qui augmentent son poids, mais la proportion de ces substances étrangères est ordinairement assez faible. Elle retient surtout des sels, des phosphates de chaux et de magnésie plus particulièrement : on peut en tenir compte en incinérant le coagulum. Quand on opère avec un liquide peu concentré, acidulé par l'acide acétique, l'albumine se prend en flocons faciles à laver et à dépouiller des matières extractives ou salines qui l'accompagnent, et qu'il serait impossible de séparer d'une masse compacte comme le blanc d'œufs ou les liquides séreux de l'organisme.

Les eaux mères de l'albumine coagulée et les eaux de lavage ne doivent pas être précipitables par l'acide azotique, ni coagulables par la chaleur après

qu'on les a saturées de sulfate de soude. Si l'on n'avait pas obtenu ces résultats, c'est que l'opération aurait été mal dirigée, ou que l'albumine serait déjà en putréfaction.

43. Coagulée par la chaleur, l'albumine contient beaucoup moins de matières salines que l'albumine brute de l'œuf ou du sérum; aussi, dans des expériences d'essai, où l'on aurait introduit dans un liquide un poids déterminé d'albumine brute, on ne saurait retrouver plus des 19/20 de ce poids en albumine coagulée et lavée (46).

L'albumine en présence du pus, et celle qui a subi un commencement de putréfaction n'est pas toujours complétement coagulable par la chaleur, tout en ayant conservé presque toutes les autres qualités de l'albumine. L'addition du sulfate de soude rend la coagulation beaucoup plus parfaite après addition d'une quantité d'acide acétique suffisante pour rendre la liqueur fortement acide. A l'aide de lavages à l'eau distillée, on enlève les dernières traces de sulfate de soude. L'incinération du produit ne doit donner qu'un résidu minéral insignifiant, si le lavage a été bien fait.

44. **Dosage de l'albumine à l'aide de l'alcool.** — On acidule assez fortement le liquide albumineux par l'acide acétique, on ajoute 3 volumes d'alcool concentré, on chauffe jusqu'à l'ébullition naissante, au bain-marie, puis on recueille le préci-

pité sur un filtre. Ce procédé donne de bons résultats, mais il est coûteux et inapplicable à l'urine dans la plupart des cas (à cause des sels, de l'acide urique); il faut d'ailleurs aciduler assez fortement le liquide pour maintenir les sels (les phosphates terreux) en dissolution. L'incinération du coagulum ferait d'ailleurs connaître la proportion des sels minéraux à déduire du poids de l'albumine. J'ai souvent appliqué cette méthode aux liquides séreux qui ont subi un commencement de putréfaction.

5 volumes d'alcool suffisent à précipiter toutes les matières albumineuses des liquides séreux, mais le précipité doit être lavé exclusivement avec de l'alcool à 90 p. 100, tant que l'évaporation du liquide filtré laisse un résidu appréciable.

45. **Dosage de l'albumine par l'acide phénique** (1). — L'acide phénique coagule l'albumine sans se combiner avec elle. Pour utiliser cette propriété de l'acide phénique au dosage de l'albumine, il faut d'abord le dissoudre dans un mélange d'alcool et d'acide acétique. Voici la formule de la solution :

Acide phénique cristallisé.........	1	partie en poids.
Acide acétique du commerce	1	—
Alcool à 95°.................. ..	2	—

10 centimètres cubes de cette solution se dissolvent

(1) Consultez l'article que j'ai publié in *Archives générales de médecine*, mars 1869, sur ce procédé de dosage.

sans trouble dans 100 centimètres cubes d'eau ou de tout autre liquide non albumineux.

Pour procéder au dosage de l'albumine dans une urine, par exemple, rendez ce liquide légèrement acide à l'aide de quelques gouttelettes d'acide acétique, filtrez-le et pesez-en 100 grammes. Versez 2 centimètres cubes d'acide azotique, agitez, versez ensuite, à l'aide d'une pipette, 10 centimètres cubes de la solution titrée d'acide phénique. Agitez bien pour diviser le précipité floconneux d'albumine, recueillez-le sur un filtre de papier Berzelius. Le liquide s'écoule rapidement ; quand il ne restera plus ni liquide ni précipité à rassembler sur le filtre, laissez égoutter, puis lavez le filtre avec de l'eau phénique bouillante saturée d'acide phénique. Étalez le filtre pour le faire dessécher à l'étuve chauffée à 100° ou mieux encore à 105°. Le filtre sec, enfermez-le entre les deux verres de montre, laissez refroidir sur l'acide sulfurique, enfin pesez le tout.

Du poids total retranchez le poids de l'appareil (verres et pince) et celui du filtre vide et sec, vous aurez le poids de l'albumine. Vous pourrez vous dispenser de prendre le poids du filtre vide, en opérant comme il est dit § 41.

Il est avantageux d'avoir sur le filtre un poids d'albumine qui ne dépasse pas 1/2 gramme, pour rendre le lavage plus facile et plus parfait. Souvent il ne faut que 10 à 15 grammes de liquide albumineux, et, dans tous les cas, on porte le volume sur lequel

on opère à 100 centimètres cubes par addition d'eau distillée.

Le liquide qui s'écoule du filtre chargé d'albumine ne doit pas être coagulable par la chaleur, même après l'addition du sulfate de soude, ni précipitable par l'acide azotique, sans quoi le réactif aurait été employé en trop faible proportion par rapport à la quantité d'albumine. Il faudrait alors recommencer l'expérience sur une moindre quantité de liquide albumineux.

Ce procédé, appliqué au dosage de l'albumine dans l'urine, donne de très-bons résultats. Dans les conditions prescrites, la liqueur filtre si rapidement que l'on n'a pas à craindre qu'il se précipite de l'acide urique qui ajouterait son poids à celui de l'albumine. Un bien grand avantage du réactif, c'est d'être entièrement composé d'éléments volatils, par conséquent d'éviter toute surcharge due au réactif lui-même.

La présence d'une quantité considérable de substances minérales dans les liquides albumineux (sérum, kystes, urines, ascite), ne gêne en rien l'application de ce procédé. Le sucre de diabète n'apporte également aucune entrave. Bien au contraire, quand les liquides albumineux sont très-chargés de sels, la solution phénique n'a pas besoin d'être aidée par l'acide azotique.

Le précipité albumineux obtenu avec la solution phénique se redissout un peu dans l'eau pure et

dans l'eau acidulée par l'acide acétique : ces solutions sont précipitées par le sulfate de soude. C'est pourquoi le lavage se fait avec de l'eau bouillante chargée d'acide phénique, sans alcool ni acide acétique.

46. Le réactif phénique donne un précipité qui ne contient pas 1 p. 100 de cendres, tandis que l'albumine de l'œuf en donne 6 à 7 pour 100, et les liquides séreux de l'économie une quantité encore plus forte. On conçoit dès lors qu'en répétant ce procédé sur des poids connus d'une solution d'albumine brute d'une richesse déterminée à l'avance, on n'obtienne guère que 95 pour 100 environ du poids de l'albumine brute, puisque le précipité ne retient qu'une très-faible partie des sels minéraux de l'albumine.

47. **Traces d'albumine décelées par la solution phénique.** — La solution phénique peut faire reconnaître des traces d'albumine, dans des conditions où ni l'acide azotique, ni une température voisine de l'ébullition ne peuvent y parvenir. Dans ce but, prenez un verre très-conique (un verre à champagne), versez-y le liquide à examiner après l'avoir saturé de sulfate de soude pur, acidulez-le par l'acide acétique et filtrez. Ce liquide doit être d'une transparence parfaite. Ajoutez encore 2 à 3 pour 100 d'acide azotique, puis 1/10 du volume total de la solution d'acide phénique, agitez vivement le

mélange et abandonnez-le à lui-même. S'il y a de l'albumine dans le liquide, il se troublera, et après un repos suffisant vous verrez au fond du verre un précipité blanchâtre (souvent accompagné d'acide urique, si vous opérez sur de l'urine) et vous pourrez par décantation séparer ce précipité du liquide qui le surnage. Versez alors sur ce dépôt de l'eau distillée, laissez déposer encore une fois, séparez de nouveau le liquide surnageant, et vérifiez sur le précipité égoutté toutes les qualités de l'albumine coagulée.

48. Dans ce but, divisez le précipité humide dans des petits tubes de verre ; dans l'un d'eux, versez une goutte d'acide azotique et chauffez doucement au bain-marie, peu à peu le précipité jaunira (acide xanthoprotéique). Cette réaction ne réussit bien qu'autant qu'il n'y a plus d'acide phénique qui compliquerait la réaction.

Dans un autre tube, versez de l'acide acétique cristallisable (2 ou 3 gouttes), faites bouillir ; le précipité se redissoudra si l'acide acétique est employé en quantité suffisante, et l'addition à cette dissolution du sulfate de soude en solution saturée précipitera de nouveau l'albumine.

Dans un troisième tube, versez une ou deux gouttes du réactif Millon et chauffez doucement au bain-marie : le précipité albumineux se colorera en rouge intense. Cette réaction est à la fois très-facile à produire et très-convaincante.

Avec ce réactif, on n'a pas à craindre la putréfaction du liquide; l'acide phénique possède des qualités antiputrides des plus remarquables, qu'il faut attribuer à son action coagulante sur les matières albuminoïdes et sur les produits de leur décomposition (ferments).

49. **Recherche de l'albumine dans la bile et dans les liquides chargés de mucus.** — La bile normale ne contient pas d'albumine. Pour y rechercher l'albumine qu'elle pourrait contenir pathologiquement, il faut d'abord précipiter la mucine par l'acide acétique ajouté de manière à aciduler fortement la liqueur, filtrer, saturer la liqueur avec du sulfate de soude cristallisé et chauffer la liqueur parfaitement limpide; s'il se produit un précipité floconneux, on pourra s'assurer qu'il possède les qualités de l'albumine coagulée. Cette méthode s'applique à tous les liquides chargés à la fois de mucus et d'albumine. (Voir : *Liquide de la grenouillette*, *Liquide articulaire du genou*.)

FIBRINE DISSOUTE OU HYDROPISINE, MÉTALBUMINE, PARALBUMINE.

50. **Caractères communs.** — Ces trois matières ont des caractères qui les rapprochent beaucoup de la sérine et quelques autres qui permettent de les distinguer nettement de la sérine et de les distinguer entre elles.

Elles sont entièrement coagulables par la chaleur

après addition légère d'acide acétique, et sans cette addition dans les liqueurs neutres ou acides.

L'alcool employé en grande quantité les précipite complétement. Elles sont précipitées de leur dissolution aqueuse par l'acide azotique, par l'acide phénique ; l'acide acétique ne les précipite pas, mais leur solution acétique est précipitée par le cyanoferrure de potassium.

Enfin ces trois matières albuminoïdes jouissent de toutes les propriétés générales des matières albuminoïdes.

51. Fibrine dissoute. Hydropisine. — M. F. Gannal a donné le nom d'*hydropisine* à une substance albumineuse très-voisine de la sérine et que le sulfate de magnésie ajouté jusqu'à saturation à tout liquide séreux (pleural, ascitique, etc.) précipite en assez grande proportion. Cette hydropisine est, d'après mes expériences, la même substance que Denis, de Commercy, a signalée dans le sérum du sang sous le nom de *fibrine dissoute.* Elle existe dans les liquides séreux à peu près dans la même proportion que dans le sérum sanguin. Dans les liquides séreux dont la formation remonte à une date éloignée, la fibrine dissoute me semble n'exister qu'en moindre proportion.

Le dosage de la fibrine dissoute s'effectue de la façon suivante. Au liquide séreux (20 à 100 grammes) on ajoute du sulfate de magnésie cristallisé

pur de façon qu'après une agitation soutenue il y ait un excès de ce sel. Le liquide se refroidit pendant la dissolution du sulfate de magnésie ; quand il a repris la température extérieure, on verse le contenu du vase sur un filtre de papier à débit rapide reposant sur un filtre de même papier et de même poids qu'on a ployé en trois, et quand tout le liquide s'est écoulé, on lave le précipité avec de l'eau saturée de sulfate de magnésie de façon à entraîner les dernières traces de sérine. Cela fait, il faut peser la fibrine dissoute desséchée et débarrassée de sulfate de magnésie. Dans ce but on peut : 1° arroser les filtres d'alcool bouillant acidulé par l'acide acétique, ou mieux plonger l'entonnoir et ses filtres dans une masse d'alcool et chauffer le tout à une température voisine de l'ébullition; après quoi on lave les deux filtres à l'eau distillée bouillante pour enlever le sulfate de magnésie et on les dessèche. La différence des poids des filtres secs exprime le poids de la fibrine dissoute.

Ou bien : 2° plonger l'entonnoir et ses filtres dans l'acide acétique, laver ensuite les filtres à l'eau bouillante pour dissoudre le sulfate de magnésie, dessécher les filtres et déterminer la différence de leurs poids sur une balance exacte comme précédemment. — L'emploi de l'eau bouillante seule m'a paru moins avantageuse.

Bien que la marche à suivre que je viens d'indiquer soit assez simple, le dosage de la fibrine dissoute est

moins aisé qu'il ne le paraît tout d'abord. La plus grande difficulté, à mon avis, réside dans le lavage du précipité de fibrine dissoute à l'aide de la solution saturée de sulfate de magnésie ; ce lavage ne s'effectue la plupart du temps qu'avec une extrême lenteur ; il faut absolument opérer en présence d'un excès de sulfate de magnésie, car la fibrine dissoute n'est insoluble que dans une liqueur exactement saturée. L'excès de sel cristallise et détruit la résistance du papier à filtrer, ce qui expose à une perte de substance, de là l'obligation gênante de soumettre le filtre témoin au contact des mêmes liquides que le filtre chargé de fibrine dissoute. Aussi, pour ces raisons, j'ai renoncé à l'étude des variations de quantité de la fibrine dissoute dans les divers liquides séreux, à cause du temps énorme, que réclamait ce dosage. Il y a là un long sujet de recherches intéressantes à plus d'un titre.

La fibrine dissoute m'a toujours paru n'exister qu'en proportion relativement faible dans les liquides séreux anciennement épanchés. Elle existe, au contraire, en proportion assez élevée, dans le sérum sanguin, dans les liquides riches en matières albuminoïdes et tout récemment épanchés.

52. *Dosage de la sérine.* — La sérine et la fibrine dissoute constituent l'ensemble des substances albuminoïdes du sérum sanguin et des liquides séreux. Ces deux matières sont entièrement coagulables par la chaleur, ce sont elles que l'on dose sous le nom

d'*albumine coagulable* dans tous les liquides séreux comme aussi dans le sérum sanguin. Donc, si l'on déduit du poids de l'albumine coagulable totale le poids de la fibrine dissoute ou hydropisine obtenu comme il vient d'être dit, on aura le poids de la sérine.

53. Métalbumine. — Ce nom a été donné par Schérer à une matière albumineuse rencontrée dans un cas d'ascite, laquelle se troublait à l'ébullition et ne donnait pas de coagulum floconneux si l'on additionnait le liquide d'acide acétique. En présence de l'acide acétique et du ferrocyanure de potassium cette substance n'était pas précipitée.

Bien que j'aie examiné avec soin plus de 200 liquides d'ascite, je n'ai jamais rencontré la métalbumine de Schérer.

Dans la 1re édition de ce livre j'ai donné à ce mot *métalbumine* un tout autre sens. Quand des liquides séreux, plus particulièrement ceux de l'hydrocèle et de l'ascite, ont longtemps séjourné dans la cavité séreuse où ils se sont produits, peu à peu ils subissent une transformation qui modifie un peu leur consistance, laquelle cesse d'être très-fluide et devient huileuse à des degrés divers. Si l'on précipite par 4 volumes d'alcool à 90 p. 100 un de ces liquides et que l'on recueille le précipité sur un filtre et qu'on le laisse bien s'égoutter, le coagulum albumineux est de nouveau entièrement soluble dans l'eau distillée, à quelques traces salines près, tandis que le

liquide récemment épanché donne, dans les mêmes conditions, un précipité alcoolique que l'eau ne redissout qu'incomplétement. La solution aqueuse de métalbumine provenant du précipité alcoolique, évaporée à une température de 40 à 50°, laisse la métalbumine sous la forme de petites paillettes brillantes.

J'avais donc désigné sous le nom de métalbumine la transformation lente de la sérine dans les cavités séreuses. Cette métalbumine diffère donc de l'albumine ou sérine des liquides récents, surtout par la facilité avec laquelle l'eau la redissout quand elle a eu le contact prolongé de l'alcool. Elle est coagulable par la chaleur, l'acide acétique ne la précipite pas ; le sulfate de magnésie ne la précipite pas non plus ; mais si l'on verse de l'acide acétique dans la solution de métalbumine saturée de sulfate de magnésie, on précipite la métalbumine, comme on précipiterait la sérine dans les mêmes conditions.

On peut doser la métalbumine par la chaleur ou par l'alcool en se conformant aux indications du dosage de l'albumine.

Puisque nous ne connaissons pas la fibrine dissoute entièrement libre des sels minéraux qui l'accompagnent (car leur séparation entraîne la coagulation de la fibrine dissoute), il est difficile de dire quel est celui des deux éléments constitutifs (sérine, fibrine dissoute) des liquides séreux qui se transforme lentement au point que dans les liquides an-

ciennement épanchés le contact d'une grande masse d'alcool ne détruit pas la solubilité dans l'eau du coagulum albumineux.

54. Paralbumine des kystes de l'ovaire. — La paralbumine est la substance albuminoïde qui donne au contenu de certains kystes de l'ovaire cette consistance visqueuse, filante, souvent tellement épaisse que l'on peut dans des cas, assez rares à la vérité, soulever la masse entière avec la main, comme un corps demi-solide.

Le liquide de ces kystes ne peut pas être compté goutte à goutte, car il est trop visqueux; il *file* à la façon de la bile fraîche contenue dans la vésicule du bœuf : il se laisse étirer au moyen d'une baguette de verre en filaments d'un à plusieurs pieds.

Quand on essaye de filtrer un de ces liquides filants, on n'y réussit quelquefois pas ; c'est à peine s'il passe quelques gouttes en quelques heures, bien que le filtre contienne 600 grammes environ de liquide. Dans d'autres cas, le liquide passe d'abord, à peine filant, quelquefois même simplement épais, visqueux, la paralbumine se concentre sur le filtre, comme si elle était demi-solide, gonflée, mais non dissoute au sein d'un liquide albumineux.

La partie qui reste sur le filtre est alors incomparablement plus filante que le liquide primitif. J'ai essayé de diviser la masse dans l'acide acétique étendu, de filtrer rapidement pour obtenir la paral-

bumine beaucoup plus pure. Je n'ai réussi qu'à demi. L'alcool la précipite de sa dissolution aqueuse, mais elle peut être accompagnée par la métalbumine, soluble comme elle dans l'eau distillée; aussi la séparation de ces deux substances n'a-t-elle pas été réalisée exactement jusqu'à ce jour.

Si l'on ajoute peu à peu de l'alcool à une solution de paralbumine, celle-ci se rassemble en une masse visqueuse, qui devient de plus en plus compacte à mesure que l'on verse de l'alcool, en agitant sans cesse le liquide. La masse coagulée adhère fortement à l'agitateur, on peut l'en séparer, l'exprimer dans la main. Si l'on met cette masse dans de l'alcool à 90 p. 100, elle durcit, devient friable. Desséchée dans cet état, elle est légèrement grisâtre et translucide.

Mise dans l'eau, la paralbumine desséchée ou simplement exprimée dans l'alcool perd sa friabilité, se gonfle peu à peu, et finit par donner à l'eau une consistance visqueuse, épaisse, variable avec le volume de l'eau; alors même que l'on emploie un volume d'eau considérable, la paralbumine est plutôt divisée que dissoute; aussi ne passe-t-elle que très-difficilement au travers d'un fitre de papier.

La paralbumine n'est pas précipitée par l'acide acétique; elle se dissout lentement dans ce liquide, ce qui m'avait fait espérer par l'emploi de ce réactif une séparation exacte de ces deux matières. La paralbumine n'est pas précipitée par le sulfate de ma-

gnésie comme l'hydropisine ou fibrine dissoute.

La paralbumine est coagulable par la chaleur après que le liquide a été suffisamment acidulé par l'acide acétique ; aussi doit-elle être dosée comme l'albumine et ses congénères coagulables dans les mêmes conditions. La précipitation par l'alcool (5 volumes) est un mode de dosage des plus avantageux. Il faut opérer dans un verre large dont on puisse aisément détacher la partie du précipité adhérente aux parois.

L'acide azotique coagule la paralbumine comme il coagule l'albumine ordinaire.

La paralbumine n'est pas précipitable par le sulfate de magnésie. Une solution de ferro-cyanure de potassium additionné d'acide acétique la précipite.

CHAPITRE IV

SANG.

55. **Généralités, composition.** — L'histoire du sang appartient plutôt à la physiologie et à la pathologie qu'à la chimie ; je ne m'occuperai ici que de la nature chimique de ses éléments, de leur séparation, et de leur dosage, et ne considérerai que le sang de l'homme.

Ce sang est toujours alcalin ; sa densité varie entre 1,050 et 1,057. Il est formé par un liquide incolore auquel on a donné le nom de *plasma* et par des *globules* : les uns rouges ont été nommés *hématies* (65), les autres blancs ont reçu le nom de *leucocytes* (68).

Quelques minutes après sa sortie des vaisseaux, le sang se coagule en masse. Il se coagule également dans l'intérieur des vaisseaux, quand une colonne de sang est soustraite à la circulation générale par un obstacle naturel ou artificiel. La coagulation à l'air à la température ordinaire n'est guère complète qu'au bout de vingt minutes. L'agitation du sang favorise sa coagulation. Elle est au contraire retardée par la présence d'une quantité très-faible d'alcali fixe caustique ou carbonaté, et

même totalement empêchée si la proportion atteint quelques millièmes. Les acides organiques, et les acides minéraux assez étendus pour ne pas coaguler l'albumine retardent aussi la coagulation. Une température de 0° agit de même. Le sulfate de soude, l'azotate de potasse, le sel marin, divers autres sels neutres employés en grande quantité empêchent la coagulation du sang.

Le *caillot* sanguin abandonné à lui-même se rétracte peu à peu pendant un jour et plus en abandonnant un liquide appelé *sérum* (58). On obtient mieux le sérum et en plus grande quantité dans un vase plat que dans un vase profond.

Si l'on agite le sang avant sa coagulation, il ne se prend pas en masse, et l'agitateur entraîne une matière fibrillaire, que des lavages à l'eau rendent incolore, c'est la *fibrine* (61). On obtient la même substance en lavant dans un nouet de linge ou mieux de taffetas de soie le caillot sanguin qui résulte de la coagulation du sang abandonné au repos.

Le sang normal contient de la créatine, de la créatinine, de la leucine, de l'urée (0^{gr}, 16 par kilog.), de la cholestérine (0^{gr},1), de la séroline (0^{gr},02), de la glycose, de l'inosite.

Les cendres du sang contiennent des chlorures de potassium et de sodium, des sulfates, des phosphates de potasse, de soude, de chaux, de magnésie, du fer et des traces de quelques autres métaux. On y trouve des carbonates alcalins provenant de la

décomposition par la chaleur des sels à acides organiques et en particulier des sels à acides gras, fixes ou volatils. De plus, le sang contient des bicarbonates alcalins à l'état libre, c'est le mélange de ces bicarbonates avec les phosphates alcalins, qui lui donne une réaction alcaline, et la facilité d'absorber facilement l'acide carbonique. Ces cendres contiennent aussi du fer ; ce métal accompagne les globules, car ce n'est pas au fer que le sang doit sa coloration. On trouve également dans le sang des traces de divers autres métaux, du manganèse, du cuivre, du plomb. Le sérum ne renferme presque aucune trace de ces métaux, c'est le caillot qui les contient presque exclusivement.

Les proportions des divers éléments du sang varient beaucoup dans l'état de maladie ; le traité de chimie pathologique de MM. Becquerel et Rodier en contient une histoire assez étendue, qui est en grande partie le fruit de leurs expériences.

Composition moyenne du sang (Becquerel et Rodier) :

DENSITÉ = 1,060.

Eau		781,60
Globules		135,00
Albumine		70,00
Fibrine		2,50
Matières...	grasses. extractives. salines.	10,00
Phosphates		0,35
Fer		0,55
		1000,00

56. *Plasma.* — Le plasma, c'est le sang moins les globules, c'est le liquide incolore qui se coagule au sortir des vaisseaux, et emprisonne les globules dans sa masse pour former le caillot. La fibrine, qui n'apparaît qu'au moment de la coagulation du sang, ne préexistait pas à l'état de fibrine solide. En effet, si l'on reçoit le sang d'une saignée dans une solution saturée de sulfate de soude, il n'y a pas coagulation du plasma. Les globules se déposent peu à peu et l'on peut décanter au bout de quelques heures le plasma liquide additionné de sulfate de soude. L'addition d'un excès de chlorure de sodium en poudre fine, de manière à sursaturer ce plasma, y détermine le dépôt d'une matière pulpeuse à laquelle Denis (1), de Commercy, qui l'a découverte, a donné le nom de *plasmine.*

Vient-on à étendre d'eau la plasmine (10 fois son volume au moins), on provoque son dédoublement en *fibrine concrète* ou fibrine ordinaire, et en une autre substance soluble que le même auteur a nommée *fibrine dissoute.* La plasmine, insoluble dans une solution saturée de sel marin, se dédouble donc dans les solutions étendues de ce sel comme elle se dédouble spontanément dans le sang naturel abandonné au repos.

La plasmine, précipitée par le chlorure de sodium de sa dissolution dans le sulfate de soude, peut être recueillie sur un filtre de papier, et débarrassée de la sérine qui l'imprègne par des lavages avec une solution saturée de chlorure de sodium. Il n'est pas possible de la débarrasser du chlorure de sodium sans provoquer son dédoublement. La plasmine est une masse blanche que l'on peut dessécher au-dessous de 40°. Si l'on a eu soin de filtrer le plasma additionné de sulfate de soude avant d'en précipiter la plasmine par le chlorure de sodium, on l'a débarrassé des matières grasses en suspension, et la plasmine séparée consécutivement en est absolument exempte.

La plasmine se dissout dans l'eau, mais, au bout de cinq à dix minutes environ, elle se prend en une masse incolore.

(1) *Mémoire sur le sang.* Paris, 1859.

se coagule comme le sang sorti de ses vaisseaux, et se dédouble en fibrine concrète et en fibrine dissoute. Si l'on exprime le coagulum dans un nouet, la fibrine dissoute passe sous la forme d'un liquide qui possède la plupart des qualités d'une solution albumineuse ; son poids après dessiccation est double de celui de la fibrine concrète restée dans le nouet ; elle est précipitée par le sulfate de magnésie, et ce précipité est soluble dans la solution de chlorure de sodium au dixième.

Denis appelle *fibrine concrète pure* la fibrine obtenue par le battage continu du sang veineux. Bien préparée, elle se dissout dans les acides acétique, phosphorique tri-hydraté, chlorhydrique, étendus et tièdes, comme aussi dans les solutions de sels neutres à bases alcalines. A une température de 40 à 50°, la solution de chlorure de sodium au dixième la dissout en quelques heures ; la solution se coagule entre 60 et 65°, elle est précipitée par le sulfate de magnésie en poudre, par l'alcool.

La *fibrine concrète modifiée* est la fibrine du sang artériel obtenue par le battage, ou par l'intermédiaire du sulfate de soude et dilution du plasma. Elle ne se dissout pas dans les solutions salines, et ressemble à la fibrine concrète pure que l'on aurait chauffée dans l'eau bouillante.

C'est encore de la *fibrine concrète modifiée* que l'on obtient avec le sang veineux additionné de sulfate de soude, puis étendu d'eau : la plasmine s'y dédouble en fibrine concrète modifiée et fibrine pure dissoute. La fibrine que l'on retire par le lavage du caillot veineux obtenu avec du sang abandonné au repos, est encore de la fibrine concrète modifiée ou du moins s'en rapproche beaucoup, car elle paraît se gonfler plutôt que se dissoudre dans les solutions salines, et constituer un état intermédiaire entre la fibrine concrète pure et la fibrine concrète modifiée.

56. Le sang ne se coagule pas toujours spontanément, celui des veines sus-hépatiques et des veines rénales est dans ce cas, c'est parce que la plasmine

du sang de ces vaisseaux ne contient que de la fibrine dissoute et pas de fibrine concrète.

57. Le sang n'est donc pas composé, comme on le dit communément, de globules, d'albumine et de fibrine, mais de globules, de plasmine, de sérine et de sels. Denis a trouvé en moyenne, sur 1000 parties de plasma :

	Eau..................	906.480
	Sérine................	53,895
Plasmine = 25,865	Fibrine concrète......	3,630
	Fibrine dissoute......	22,235
	Sels	13,760

58. **Sérum**. — Le sérum du sang, c'est-à-dire le liquide alcalin qui se sépare du sang coagulé pendant la rétraction du caillot, possède une densité variant de 1,028 à 1,030. Tantôt ce liquide est à peine coloré, tantôt il est chargé de matières grasses (1 à 3 gr. par kilog.) surtout pendant la digestion, il prend alors une couleur blanchâtre; dans quelques circonstances enfin, il renferme de la matière colorante jaune de la bile. Il contient de 5 à 7 grammes de sels à acides organiques par kilogramme, parmi lesquels des oléates, des margarates entièrement saponifiés qui ne produisent aucun trouble dans sa masse.

59. Le sérum contient la sérine ou albumine du sang proprement dite, et la fibrine dissoute provenant du dédoublement de la plasmine en fibrine concrète et en fibrine dissoute (Denis).

Pour avoir la sérine pure, Denis a proposé plu-

sieurs procédés ; voici l'un d'eux : il sature à la température de 50° avec du sulfate de soude en poudre soit le plasma dépouillé de plasmine, soit le sérum dont on a enlevé la fibrine dissoute en le saturant de sulfate de magnésie. Quand le liquide est saturé de sulfate de soude à 50°, la sérine se précipite, et on peut la recueillir sur un filtre maintenu à 50°. Elle se dissout dans l'eau, mais quelques gouttes d'acide chlorhydrique la précipitent, la rendent insoluble dans l'eau et soluble dans l'eau salée.

Après avoir desséché exactement le sérum, si on l'épuise successivement par l'alcool bouillant et par l'eau bouillante, on le dépouille des matières grasses, des matières extractives et de la plus grande partie des sels ; l'évaporation de ces deux liquides laisse des résidus dont le poids doit être défalqué du poids du sérum sec pour avoir le poids de l'albumine ; encore faut-il déduire du reste les sels que retient ce résidu albumineux, et plus spécialement les phosphates calcaires et magnésiens.

Composition moyenne du sérum (Becquerel et Rodier) :

DENSITÉ = 1,028.

Eau		908
Albumine		80
Matières...	grasses	12
	extractives	
	salines	
		1000

60. **Stercorine ou Séroline.** — Quand on traite par une

grande quantité d'alcool bouillant du sérum desséché, le liquide filtré dépose, en se refroidissant, une matière blanche, nacrée, que M. F. Boudet a nommée séroline. Elle fond à 36°, elle est neutre au tournesol et rougit, comme la cholestérine, au contact de l'acide sulfurique concentré. Elle se dissout bien dans l'éther, elle ne se dissout pas dans l'alcool froid.

M. Flint a donné le nom de *stercorine* à la séroline, parce qu'il l'a rencontrée en très-notable quantité dans les excréments. La stercorine est un produit de la transformation de la cholestérine dans l'intestin.

Pour l'extraire des matières fécales, M. Flint les dessèche, les pulvérise, les épuise par l'éther, décolore le liquide par le noir animal, enfin évapore l'éther. Le résidu est à son tour traité par l'alcool bouillant, et l'extrait soumis à l'action d'une solution de potasse caustique pendant une ou deux heures à une température inférieure à celle de l'alcool bouillant. On étend d'eau, on filtre ; les matières grasses saponifiées écoulées, on traite le filtre desséché par l'éther, on évapore l'éther et l'on reprend le résidu par l'alcool bouillant que l'on évapore à son tour pour avoir la stercorine.

La stercorine est une matière non saponifiable, cristallisable en longues aiguilles, neutre, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool bouillant, très-peu soluble dans l'alcool froid, que l'acide sulfurique concentré colore en rouge. Elle fond à 36° et distille à haute température.

On estime à 0gr,675 la quantité de stercorine rendue par un adulte chaque jour.

61. Fibrine. — La fibrine obtenue par le battage du sang veineux est en filaments élastiques insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther. L'alcool et l'éther bouillants peuvent lui enlever des traces de matières grasses. Elle perd les quatre cinquièmes de son poids en se desséchant et devient dure, cas-

sante, incolore, mais parfois légèrement rosée ou grisâtre. Elle retient une petite quantité (0,8 à 2,5 p. 100) de phosphate de chaux et de magnésie, que l'eau acidifiée par l'acide chlorhydrique peut lui enlever complétement.

La fibrine se distingue surtout des autres matières albuminoïdes par sa coagulabilité spontanée, et par les réactions suivantes : la fibrine se gonfle dans l'acide chlorhydrique étendu de 10 à 20 fois environ son poids d'eau, elle paraît se dissoudre en grande partie dans l'eau contenant un demi-millième de cet acide, mais l'addition d'une nouvelle proportion d'acide la précipite. Elle se gonfle dans l'acide acétique, dans l'acide phosphorique et donne une gelée plus ou moins épaisse.

La fibrine fraîche se dissout dans la solution d'azotate de potasse, et le soluté se coagule par l'action de la chaleur, par l'alcool et les acides à la façon de l'albumine. Cette solution se trouble dès qu'on l'étend d'eau, une petite quantité de soude caustique prévient cette séparation. J'ai indiqué l'action du chlorure de sodium en traitant de la plasmine.

La fibrine décompose l'eau oxygénée et en dégage l'oxygène, mais elle perd cette faculté au contact de l'alcool ou de l'eau bouillante.

Le sang veineux contient $2^{gr},2$ à $2^{gr},5$ de fibrine par kilogramme. Dans certaines maladies, on peut en trouver le double (pneumonie, rhumatisme aigu, etc.). (Voir Liquides séreux.)

62. *Couenne.* — Si l'on abandonne au repos le sang d'une saignée recueilli dans une palette, les globules, à cause de leur densité plus grande que celle du sérum, tendent à occuper le fond du vase; la couche la plus supérieure est devenue presque incolore au moment où le sang s'est pris en masse, elle est formée par du plasma presque pur. Cette couche supérieure légèrement concave, à peine colorée, très-ferme, élastique, emprisonne la plus grande partie des globules blancs : on lui a donné le nom de *couenne.* Les couches inférieures du caillot sont plus molles, plus fragiles, et plus chargées de globules rouges. La couenne est d'autant plus épaisse que le sang contient plus de fibrine; mais il faut remarquer que dans la chlorose, par exemple, où le nombre des globules a diminué, la couenne est épaisse, sans qu'il y ait augmentation réelle de la fibrine, sans qu'il y ait travail inflammatoire, mais alors le caillot est petit et il flotte plus tard sur le sérum. C'est le contraire qui arrive dans la pléthore, où les globules sont nombreux, le caillot volumineux, plus mou, et la couenne imparfaitement formée.

63. **Fibrine des muscles. Musculine.** — La chair des animaux, hachée finement, puis soumise à des lavages prolongés à l'eau distillée pour la débarrasser du sang et des matières solubles qui l'imprègnent, n'est plus alors formée que par les élé-

ments du tissu musculaire auxquels s'ajoutent quelques fragments de vaisseaux, de nerfs, de tendons et de matières grasses. Ce résidu constitue la fibrine musculaire ou musculine de Liebig, ou syntonine.

Cette fibrine se distingue de celle du sang par sa structure et par le caractère chimique suivant. La fibrine du sang se gonfle seulement au contact de l'acide chlorhydrique au dixième, et si l'on ajoute à ce mélange une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique concentré, la fibrine se contracte et reprend son volume primitif sans perdre la faculté de se gonfler de nouveau par une addition d'eau.

La musculine se dissout au contraire très-promptement dans l'eau additionnée d'un dixième de son volume d'acide chlorhydrique, même à la température ordinaire ; il reste en suspension dans le liquide des globules gras qui le troublent. Cette solution chlorhydrique est précipitée quand on la neutralise, mais le précipité est soluble dans un excès d'alcali.

La fibrine musculaire du poulet et celle du bœuf se dissolvent presque entièrement dans l'acide chlorhydrique dilué à un dixième, celle du mouton laisse un résidu notable, et celle du veau n'est qu'à demi soluble. Le résidu insoluble est blanc, gélatineux, élastique. Même après des lavages prolongés, la fibrine musculaire contient encore du fer. La musculine précipitée par un alcali de sa solution chlorhydrique ne peut plus se dissoudre dans l'acide

chlorhydrique étendu, si elle a subi l'action de l'eau bouillante.

64. Globules. — Le plasma contient en suspension deux sortes de globules, les uns colorés en rouge sont appelés globules rouges ou hématies, les autres sont incolores, on les nomme pour cela leucocytes.

65. **Globules rouges**. — Les hématies sont des disques biconcaves, arrondis sur les bords, sans noyaux, d'un diamètre de 6 à 7 millièmes de millimètre, épais de 2 millièmes de millimètre. Ils sont à peine teintés de rose quand on les examine au microscope. Ils jouissent d'une certaine élasticité et traversent aisément le papier à filtrer. Ils sont d'un rouge vif dans l'oxygène et dans le sang artériel, et d'un brun plus ou moins noirâtre dans le sang veineux, et en général dans les gaz autres que l'oxygène.

Ils sont constitués par une matière colorante unie à une substance albuminoïde particulière que Berzelius avait nommée *globuline*, et qui paraît pouvoir se dédoubler en plusieurs autres. Ils contiennent du fer ; on a cru pendant longtemps que ce métal était un élément essentiel de leur matière colorante, mais on a prouvé le contraire dans ces derniers temps.

D'après Denis, le poids des globules secs est à celui de l'eau qui leur correspond : : 1 : 1,8.

Les globules du sang ont une densité (1,088) bien supérieure à celle du sérum (1,030), mais ils se séparent si lentement dans le sang de l'homme, que ce liquide abandonné à lui-même est pris en masse avant qu'une proportion notable du plasma ait eu le temps de s'en séparer. Chez le cheval, le dépôt des globules rouges est assez rapide, et leur séparation du plasma assez complète pour rendre l'analyse du plasma possible sans avoir recours à aucun intermédiaire.

La plupart des acides organiques, l'acide acétique entre autres, et les alcalis caustiques gonflent rapidement les globules rouges, et les détruisent peu à peu.

Les globules sont à peu près exempts de matières grasses, mais ils retiennent parfois une notable proportion de cholestérine.

66. Bien que les globules soient des corps solides, il n'est pas possible de les retenir complétement sur un filtre de papier ; leur élasticité se prête à leur passage dans les pores du papier. Mais l'addition d'une quantité considérable de sulfate de soude ou de sulfate de magnésie modifie la consistance des globules, rend leur dépression centrale plus nette, leurs bords deviennent irréguliers, crénelés, et dans ce milieu salin les globules ne traversent plus le filtre préalablement humecté d'une solution saturée de sulfate de soude. Pour rendre ce résultat plus parfait, on fait barboter la masse par un courant

d'oxygène qui entretient, pour ainsi dire, la vie des globules. De cette façon on prévient assez bien leur passage à travers le filtre.

Le lavage des globules sur le filtre doit avoir lieu avec une solution saturée de sulfate de soude et toujours en présence d'un courant d'oxygène ; quand ce lavage est suffisant, on coagule par la chaleur le précipité rouge, ce qui permet de le dépouiller ensuite par l'eau bouillante du sulfate de soude qu'il retient. On déduit du poids du résidu sec le poids des cendres, on obtient ainsi le poids des globules. Ce procédé est difficile à appliquer avec succès dans la pratique, surtout quand la température est élevée.

Le sulfate de soude ajouté à un liquide sanguinolent, l'urine par exemple, facilite la recherche des globules en prévenant leur déformation rapide.

Les globules cèdent facilement leur matière colorante à l'eau et se dissolvent eux-mêmes. On a même fondé un procédé de dosage des globules sur l'intensité de coloration de leur dissolution dans l'eau, comparée à un type bien déterminé.

67. Le dosage des globules rouges du sang à l'état humide, c'est-à-dire tels qu'ils existent dans le torrent circulatoire, est un problème beaucoup étudié dont la solution laisse encore à désirer. Les résultats obtenus par Denis ne sont pas passés dans la pratique, parce que l'auteur est obligé d'admettre que le rapport de la quantité d'eau à celle des globules secs

est constant, ce qui n'est pas exact d'après ses propres expériences.

La proportion des globules rouges varie beaucoup suivant que l'on observe le sang d'individus en bonne santé ou dans l'état de maladie. Elle est de 130 à 140 grammes par kilogramme de sang chez l'homme, et de 125 environ chez la femme. Dans la chlorose, cette proportion descend jusqu'à la moitié des nombres précédents.

Nos connaissances sur les matières colorantes du sang et sur la numération des globules rouges ont fait de grands progrès dans ces dernières années. Pour la numération des globules consultez les Mémoires de M. Malassez et tout particulièrement les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* (6 août 1877).

68. **Globules blancs ou leucocytes.** — Ils sont mélangés dans le sang normal avec les hématies dans la proportion d'un leucocyte sur 300 hématies environ; dans certaines affections cette proportion est détruite; on a vu le nombre des leucocytes dépasser celui des hématies, mais il est déjà fort rare de rencontrer 1 globule blanc sur 3 globules rouges. Le sang chargé de leucocytes prend une teinte rouge-brique plus ou moins grisâtre suivant les proportions du mélange : on désigne cet état du sang sous le nom de *leucocythémie*. Les leucocytes se trouvent également dans la lymphe, le

chyle, le mucus, le pus, avec tous leurs caractères.

69. Les globules blancs sont des sphéroïdes d'un diamètre de 8 à 10 millièmes de millimètre ; ils sont donc un peu plus gros que les globules rouges. Ils sont aussi un peu moins denses que ces derniers. C'est pourquoi dans du sang défibriné qu'on abandonne à lui-même dans une éprouvette, les globules rouges se déposent les premiers, et les globules blancs se trouvent plus exclusivement dans les couches supérieures.

70. *Matières extractives et grasses.* — D'après Becquerel et Rodier, 10 grammes de matières extractives, grasses et salines du sang contiennent :

Séroline	0,025	10,000
Cholestérine	0,125	
Savon	1,400	
Chlorure de sodium	3,500	
Sels solubles de soude	2,500	
Matières extractives indéterminées	2,450	

La proportion des matières grasses est très-variable suivant que le sang provient d'un individu à jeun ou en pleine digestion, suivant qu'il est en bonne santé ou en état de maladie.

71. Analyse du sang. — La marche à suivre qui me paraît la plus simple pour apprécier les proportions des éléments qui composent le sang est celle-ci :

Le sang est divisé en trois portions au moment même de la saignée :

1° 20 grammes environ servent au dosage de l'eau, des matières solides et des cendres (73 et suiv.) ;

2° 40 grammes au moins sont battus (76) et donnent le poids de la fibrine ;

3° 40 grammes de sang environ sont laissés en repos dans un vase plat et couvert. Au bout de quelques heures, on décante le sérum dans un vase de platine à fond plat, et on le dessèche (*fig.* 1). On obtient ainsi le poids de l'albumine brute, il faut en défalquer le poids des matières grasses et extractives et celui des cendres pour avoir le poids de l'albumine pure. Cela fait, on détermine par le calcul quelle est la quantité d'albumine qu'aurait donnée le poids de l'eau contenue dans 1000 grammes de sang, comme si toute l'eau du sang faisant partie du sérum, la fibrine, les globules et les sels étaient anhydres.

Quand on ne dispose que d'une petite quantité de sang, on pèse la portion qui doit donner le sérum ; celui-ci séparé, le caillot peut encore servir à doser la fibrine (61, 76).

4° Le poids des globules secs s'obtient indirectement. On suppose que toute l'eau du sang fait partie du sérum, et que les autres éléments du sang sont absolument anhydres.

Si l'on fait la somme des poids de la fibrine, des sels et de la matière organique du sérum provenant de 1000 parties de sang, et qu'on la retranche du poids du résidu solide d'un égal poids de sang, on

a le poids des globules secs. Un exemple fera mieux connaître les conditions de l'opération.

72. *Exemple.* — En prenant les poids de sang fixés approximativement dans le paragraphe précédent, on a obtenu les résultats suivants qu'il s'agit d'interpréter :

1° 1000 grammes de sang contiennent :

Eau			788gr,50
Matières solides	organiques....	202gr,34	211gr,50
	minérales.....	9gr,16	

2° Le dosage de la fibrine a donné pour un kilogr. de sang 2gr,352.

3° Une troisième partie de sang a fait connaître que 1000 grammes de sérum contiennent :

Eau			917gr,28
Matières	organiques...........	75gr,63	82gr,72
	minérales.............	7gr,09	
			1000,00

D'où il est facile de conclure que le sérum correspondant à 788gr,50 d'eau donnerait $\frac{82^{gr},72 \times 788,5}{917^{gr},28}$ d'albumine brute $=$ 71g,11 qui contiennent :

Matières	organiques.....	65gr,01	71.11
	minérales....	6gr,10	

Faisons la somme des poids de la fibrine, de la matière organique du sérum et des sels, nous aurons :

2gr,352 + 65gr,01 + 9gr,16..................	76gr,522
Le résidu solide d'un kilog. de sang pèse..	211gr,500
Il reste donc pour le poids des globules....	134gr,978

En résumé, ce sang contient pour 1000 grammes :

Eau	788gr,500
Fibrine	2gr,352
Albumine, matières extractives	65gr,010
Globules	134gr,978
Sels minéraux	9gr,160
	1000gr,000

73. **Dosage de l'eau et des matières solides.** — Il est extrêmement important d'opérer sur du sang qui n'ait subi aucune évaporation, par conséquent au moment même de la saignée. A cet effet, on reçoit 20 grammes environ de sang au sortir de la veine, on le pèse immédiatement et on le dessèche. S'il faut transporter le liquide à une grande distance, il est préférable de recevoir le jet de sang dans un petit flacon que l'on ferme dès que le volume de sang recueilli paraît suffisant. Le poids du flacon vide et sec, retranché du poids du flacon plein, donne le poids du sang. Si l'on a eu soin d'agiter le flacon pour séparer la fibrine en flocons, il est aisé d'en vider le contenu dans une capsule plate pour en opérer la dessiccation ; on lave ensuite le flacon avec de l'eau distillée, on réunit les eaux de lavage au produit principal, et on laisse le tout à l'étuve tant que la matière perd de son poids. Il faut se garder de laisser à l'air libre le sang qui doit servir à cette opération avant d'en avoir constaté le poids, parce qu'il perdrait rapidement de son eau par évaporation, et en quantité d'autant plus grande que la surface libre du liquide serait

plus considérable, l'air extérieur plus chaud, plus sec, et plus agité.

Il faut opérer la dessiccation dans le vide en présence de l'acide sulfurique ou à l'étuve à une température fixe pour tous les éléments du sang, à 100°, de préférence. Quelques expérimentateurs ont préféré 110° et même 120°, de là des différences sensibles dans les résultats. Il est bien vrai qu'à 110°, on ne saurait obtenir une déshydratation des sels aussi complète qu'à 120°, mais du moins, en opérant à 100°, on arrive plus aisément à des résultats comparables. Les pesées doivent se faire entre deux verres de montre, comme pour toutes les substances hygroscopiques.

74. Les premières portions de sang obtenues par une saignée sont sensiblement plus riches en matériaux solides que les dernières portions, ce qu'il est facile de vérifier expérimentalement. Si donc on a pu doser la proportion des matériaux solides du sang au commencement et à la fin de la saignée, on aura une moyenne qui pourra servir de base plus exacte au dosage des autres éléments.

Les différences sont non moins sensibles sur deux saignées consécutives. D'une première saignée pratiquée sur une femme, M. Lecanu a obtenu 792gr,9 d'eau, et, quelques heures après, le sang d'une nouvelle saignée contenait 834gr,05 d'eau. Chez un homme vigoureux de 23 ans, il obtenait 780 grammes d'eau, et à une troisième saignée

853 grammes d'eau par kilogramme de sang.

75. *Dosage des cendres.* — L'incinération du résidu fourni par l'opération précédente (dosage de l'eau) donnera le poids des matières minérales.

On est forcé d'opérer en deux temps, comme il est dit au paragraphe 5.

Le sang contient plus de soude et de chlorure de sodium que le liquide musculaire, qui est surtout riche en sels de potasse, et en chlorure de potassium (Liebig). Le caillot renferme surtout les sels de potasse, et le sérum les sels de soude.

76. **Dosage de la fibrine.** — Dans la pratique on dose le plus souvent la fibrine du sang veineux. Il est bon de savoir que, suivant que l'on opère sur le sang artériel ou sur le sang veineux d'un même individu, on obtient un poids différent de fibrine ; le sang artériel en donne ordinairement un peu plus.

Pour doser la fibrine, recevez 40 grammes de sang au moins dans un verre à précipité, ou dans tout autre vase mince et léger. A ce verre adaptez un capuchon de caoutchouc percé dans son sommet de manière à laisser passer un agitateur en baleine, terminé en rame à son extrémité inférieure ; ce petit appareil vous permettra un battage facile et prolongé sans courir aucun risque de projection ni d'évaporation. Le sang recueilli, fermez l'appareil avec son capuchon, agitez-le vivement avec l'agi-

tateur, pendant dix minutes environ, et notez le poids de l'appareil plein de sang. Si vous avez déterminé à l'avance le poids de l'appareil vide et sec, vous aurez le poids du sang soumis à l'expérience. Sous l'influence de ce battage, la fibrine se sera séparée sous la forme de filaments beaucoup plus faciles à laver qu'un caillot. Après une demi-heure au moins, enlevez le capuchon, décantez par partie le liquide bien refroidi sur un tissu fin de toile, et mieux encore sur un morceau de taffetas de soie préalablement mouillé. Laissez écouler le liquide, puis peu à peu faites tomber le dépôt fibrineux ; réunissez les dernières portions de fibrine adhérentes au vase et à l'agitateur à l'aide de lavages à l'eau ; enfin, toute la fibrine rassemblée sur le taffetas, faites-en un nouet serré que vous laverez sous un filet d'eau, en le comprimant en tout sens. La fibrine deviendra blanche, ou à peine rosée, et, si vous avez opéré dans un nouet de taffetas noir, à l'aide d'une pince fine, il vous sera aisé de détacher jusqu'aux plus minces flocons fibrineux : en les desséchant à 100°, et mieux encore à 110°, vous aurez le poids de la fibrine brute. Elle retient des traces de matière grasse que vous pourrez lui enlever par un lavage à l'alcool bouillant.

Si vous opérez sur du plasma, prenez-en un volume déterminé, étendez-le d'eau, agitez-le et recueillez la fibrine comme il vient d'être dit.

Caillot. — Pour la fibrine d'un caillot, divisez ce

caillot par petites portions, mettez l'une d'elles dans un morceau de taffetas de soie, faites-en un nouet et lavez-le en le comprimant en tout sens sous un filet d'eau, ou à défaut dans une grande masse d'eau. Quand cette portion de caillot sera presque entièrement réduite à l'état de fibrine, ajoutez une nouvelle portion de caillot, recommencez les lavages, et procédez ainsi jusqu'à ce que toute la masse fibrineuse soit devenue blanche. Si vous avez eu le soin d'opérer avec un taffetas suffisamment fin, il ne passe aucune portion de la fibrine. Séchez et pesez comme précédemment. Le sang normal donne à peu près $2^{gr},5$ de fibrine par kilogramme.

77. **Dosage des éléments du sérum. Albumine.** — Le sérum décanté, évaporé à température modérée, et le résidu desséché à 100°, on aura le poids des matières solides qu'il renferme ; en incinérant ce résidu sec, on obtiendra le poids des cendres. Il suffit de quelques grammes de sérum pour obtenir ces deux résultats.

Mais le sérum contient des matières grasses et extractives que l'on peut avoir intérêt à doser ; dans ce but, il faut traiter le sérum desséché par l'alcool concentré bouillant, évaporer l'alcool à siccité, et épuiser le résidu par l'eau ; les matières grasses resteront insolubles. L'alcool bouillant aura enlevé des sels à acides organiques, parmi lesquels des savons ou combinaisons des acides gras avec les bases ;

au moyen d'un acide minéral on isolera ces acides gras. Leur séparation est trop compliquée pour trouver place ici.

Après avoir subi un traitement par l'alcool bouillant, le résidu sec du sérum cédera à l'eau bouillante des sels et des matières d'origine organique.

La somme des poids des sels et des matières organiques cédées à l'alcool et à l'eau retranchée du poids du résidu sec fourni par le sérum donne le poids de l'*albumine* brute. On pourrait d'ailleurs doser l'albumine directement.

78. **Sang dans l'urine**. — Le sang que l'on rencontre dans l'urine peut provenir des règles ; de causes traumatiques diverses ; d'abcès, de cancers, de tubercules ; il peut avoir pour origine une fièvre éruptive, le purpura, la maladie de Bright, une affection de la prostate, une plaie de l'urèthre, enfin tout ce qui provoque la rupture de quelques vaisseaux sanguins. Toute urine qui contient du sang renferme de l'albumine ; c'est donc la présence de cet élément qu'il faut d'abord constater. Quand le sang passe en grande quantité dans l'urine, il la colore en rouge et la rend alcaline. Si le sang a longtemps séjourné dans la vessie, ou si l'urine est devenue fortement alcaline par un commencement de décomposition, elle n'est plus rouge, mais brune.

Une urine très-sanguinolente et non altérée laisse voir des globules au microscope ; mais si ces glo-

bules sont en petite quantité, il vaut mieux les laisser déposer d'abord dans un verre très-conique, comme un verre à champagne, décanter le liquide qui surnage par inclinaison du verre, ou mieux encore à l'aide d'une pipette, et ne soumettre que le dépôt à l'examen microscopique. Ce dépôt doit s'effectuer dans un milieu très-frais, surtout en été, à cause de la rapide altération des globules dans l'urine.

La forme arrondie, un diamètre à peu près constant (7 à 8 millièmes de millimètre), une dépression centrale, distinguent les globules rouges des leucocytes. Mais ces globules se déforment rapidement dans l'eau, plus vite encore dans l'urine putréfiée, ils se gonflent, ils deviennent sphéroïdes, toute dépression centrale disparaît, enfin ils sont opaques et méconnaissables. Leur matière colorante est devenue brune (hématine), parfois noirâtre, et, si la quantité de sang est très-faible, il faut :

1° Rechercher l'albumine (36 et suiv.).

2° Faire bouillir une partie de l'urine avec de la potasse ou de la soude caustique ; il se dépose des phosphates terreux, l'hémoglobine et la métahémoglobine se changent en hématine, celle-ci donne à la liqueur une couleur brune, avec des reflets verts à la lumière réfléchie. La rhubarbe, le séné, donnent à l'urine une couleur jaune plutôt que rouge, mais ces matières colorées ne produisent pas de dichroïsme par la potasse, ni la réaction de la matière colorante de la bile par l'acide azotique nitreux.

3° Quand l'urine est fraîche, sanguinolente, alors que le liquide contient encore de l'hémoglobine non altérée, on peut l'examiner au spectroscope, et y constater l'absorption des raies de Frauenhofer entre les raies D et E. C'est surtout près de la ligne D que l'obscurité est plus profonde, c'est là aussi qu'elle se montre en dernier lieu si l'on étend le liquide avec de l'eau.

4° On fait encore bouillir une partie de l'urine, pour coaguler l'albumine. Ce coagulum est coloré en brun, on le lave, puis on le traite dans un matras de verre, à une douce chaleur, par de l'alcool additionné d'un vingtième de son poids d'acide sulfurique ; ce liquide devient rougeâtre, on le concentre et on l'examine au spectroscope pour y rechercher les raies d'absorption de l'hématine et de la métahémoglobine. C'est entre C et D, surtout près de la raie C, que les raies du spectre sont absorbées.

79. Le passage du sang dans l'urine a lieu non-seulement dans le cas où des vaisseaux de l'appareil urinaire ont été rompus par une cause pathologique ou accidentelle (calculs, sondage), mais encore dans divers états morbides (scorbut, fièvre typhoïde, empoisonnement par l'hydrogène arsénié) ; c'est principalement dans ces affections, où le sang est altéré, que les globules sont difficiles à trouver.

Il ne faut pas oublier que pendant la menstruation l'urine peut être souillée par une notable quan-

tité de sang, sans qu'il y ait aucune lésion pathologique.

89. Quand le sang est abondant dans l'urine, on peut constater au fond du vase des flocons de *fibrine*. La fibrine apparaît fréquemment dans la cystite provoquée par les cantharides. Abandonnée au repos, l'urine dépose, entre autres éléments, des flocons de fibrine que l'on distingue bien au microscope sous la forme de traînées transparentes incolores ou à peine teintées de jaune.

CHAPITRE V

LAIT.

81. Le lait est le produit de la sécrétion des mamelles des femelles des mammifères ; il est constitué par de l'eau qui tient en solution un sucre (la *lactose*), une ou plusieurs substances albumineuses (*caséine*, *lactalbumine*), des sels minéraux ; enfin ce liquide tient en suspension une matière grasse (*beurre*) divisée en globules d'une grande ténuité (1).

Ordinairement alcalin au moment où il est extrait de la glande, le lait s'acidifie peu à peu à l'air, surtout pendant la saison chaude. C'est de l'acide lactique qui prend d'abord naissance ; plus tard, il se fait de l'acide acétique, probablement parce qu'une pe-

(1) Millon et Commaille (1) ont appelé *lacto-protéine* une matière qui paraît distincte par sa composition et par ses caractères des matières albuminoïdes. Pour l'obtenir, ils coagulent le lait par l'acide acétique qui précipite la caséine, chauffent le petit-lait acide pour le dépouiller de l'albumine, filtrent le liquide et en précipitent la lacto-protéine par l'azotate de bioxyde de mercure. Ce corps ne peut être séparé de sa combinaison mercurique sans subir une transformation à peu près complète ; aussi n'a-t-il aucun intérêt pratique ; il n'est fort probablement qu'un produit de réaction et non une substance naturelle.

(1) C. R. et *Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, 1864, t. XLVI, p. 2[illegible]3.

tite partie du sucre de lait subit la fermentation alcoolique, et que l'alcool produit s'est transformé en acide acétique.

Le lait de vache est assez fréquemment légèrement acide au moment de la traite (Chevallier, Lassaigne, Vogel). Le lait d'ânesse est ordinairement acide (Péligot).

La réaction au papier de tournesol doit être notée immédiatement après la traite, à cause de la facile altération de ce liquide.

82. Les qualités physiques apparentes du lait sont connues de tout le monde; c'est un liquide à peu près opaque sous une faible épaisseur, d'une saveur douce, d'une densité supérieure à celle de l'eau (D = 1,030 environ). Le lait est ordinairement blanc, très-légèrement jaunâtre; on a signalé du lait bleu et du lait jaune à la suite du développement d'infusoires. J'ai vu se développer abondamment l'*Oïdium aurantiacum* de couleur rosée, sur du lait conservé depuis trois semaines dans mon laboratoire.

Chauffé à l'air, le lait se recouvre d'une pellicule mince qui se renouvelle au fur et à mesure qu'on l'enlève; on a donné le nom de *frangipane* à ce produit. Ce caractère n'est pas particulier au lait ni même aux solutions alcalines de caséine, il se retrouve dans un grand nombre de liquides séreux, à des degrés divers, surtout dans certains kystes de l'ovaire.

83. Le lait est coagulé par la plupart des acides

minéraux et organiques, surtout à chaud ; l'acide acétique concentré coagule le lait, à froid. Le lait saturé d'acide borique se conserve indéfiniment, à froid, sans se coaguler; la couche de crème qui se rassemble à sa surface est peu épaisse, ferme, très-riche en beurre ; à chaud, la coagulation du lait additionné d'acide borique est rapide. Certains sels métalliques, le chlorure de zinc, le sulfate de magnésie, le sulfate de chaux déterminent aisément la coagulation du lait. L'approche d'un orage, un temps chaud toujours si favorable au développement des ferments, provoquent fréquemment la coagulation spontanée du lait.

Le lait peut devenir notablement acide sans se coaguler, car l'acide lactique seul n'amène ce résultat qu'alors qu'il est abondant. La présure (1) coagule le lait avec facilité ; c'est de la présure que l'on se sert dans les fabriques de fromages.

Dans quelques pays on coagule le lait à l'aide d'une plante de la famille des Utriculariées, la grassette (*Pinguicula vulgaris* L.).

(1) Présure. — La *caillette* est le quatrième estomac des ruminants ; sa surface plissée contient un suc acide qui jouit à un très-haut degré de la faculté de *cailler* le lait. On se sert de la caillette du veau qui tette encore, tantôt fraîche, tantôt sèche, tantôt salée. Souvent aussi on emploie une *presure liquide* : présure récente 375 grammes ; sel marin 60 grammes ; alcool à 30°, 60 grammes ; vin blanc un litre. Après un mois de macération, on filtre. Une cuiller à café de ce liquide coagule un litre de lait.

84. Abandonné au repos dans une éprouvette ou dans un verre, le lait se recouvre peu à peu d'une couche blanche, plus ou moins consistante, qui a reçu le nom de *crème*. Ce produit, assez variable dans sa composition, est surtout constitué par les globules de matière grasse que leur moindre densité amène à la surface du liquide. La crème ne renferme pas toute la matière grasse. La couche sous-jacente à la crème, généralement opaline et un peu bleuâtre avec le lait de vache, est quelquefois appelée *sérum* du lait; elle contient la presque totalité de la caséine, de l'albumine, du sucre et des sels. Quand on précipite la caséine de ce sérum par l'acide acétique ou par la présure, on obtient le *petit-lait*.

85. La composition du lait varie très-sensiblement même chez des animaux de même race vivant sous le même climat. La nature et la proportion des aliments, l'âge des animaux, leur état de santé, l'époque du part exercent une influence marquée sur la quantité et sur la qualité du lait de chaque jour. Le moment où le lait a été recueilli pendant une même traite est à prendre en grande considération.

Je ne m'appliquerai point à décrire dans ce traité les variations de composition des divers laits et leurs causes, mais uniquement les moyens de les apprécier. L'opacité du lait, la constatation de sa densité, de son odeur, de sa réaction alcaline sont des indices de sa bonne qualité, mais le dosage de ses

éléments peut seul lever tous les doutes sur sa bonne qualité et sur sa pureté.

L'analyse du lait doit être effectuée autant que possible sur du lait frais.

Le lait se modifie rapidement à l'air, et ce n'est que par une analyse régulière que l'on peut sérieusement constater ses variations de composition.

86. L'analyse du lait comprend les dosages des substances suivantes :

Eau et matières fixes,
Sels minéraux,
Matières grasses,
Caséine et autres matières albuminoïdes,
Lactose,
Matières diverses frauduleusement ajoutées.

L'analyse du lait exige de grands soins et beaucoup de temps. Chacun des éléments constitutifs du lait doit être dosé séparément ; leur ensemble doit reproduire à très-peu près le poids total des matières fixes.

87. **Densité du lait.** — La densité du lait normal est fixée par Quevenne à 1,029 — 1,033, par M. Bouchardat à 1,030 — 1,034. Ces chiffres sont conformes à mes observations ; j'ai la conviction que du lait de densité 1,029 à la température de 15° peut être naturel et d'assez bonne qualité.

On a vu la densité du lait de vache descendre à 1,016 (Delarüe et J. Lavalle). Tout récemment le

professeur E. Reichardt, d'Iéna, indiquait les chiffres 1,018 — 1,040 comme comprenant les limites extrêmes des densités des laits naturels (*Archiv der Pharmacie*, nov. 1876).

Le lait du commerce des grandes villes est ordinairement un mélange de laits provenant de vaches de races peu différentes ; aussi n'offre-t-il jamais d'aussi grands écarts de densité.

Pour déterminer la densité du lait, on se sert presque exclusivement d'un densimètre ; le lacto-densimètre de Quevenne suffit à tous les besoins. L'emploi du flacon à densité exigerait beaucoup de précautions et de temps sans présenter de plus grands avantages pratiques.

Pour avoir la densité exacte du lait, il faudrait dégager les gaz qu'il tient en dissolution (la proportion en est très-variable). Cette opération n'est jamais nécessaire pour apprécier la qualité du lait dans les conditions ordinaires. Mais il est bon de savoir que du lait récemment agité à l'air donne à l'aréomètre une densité plus faible que sa densité réelle ; parfois l'erreur s'élève à 1 degré ; un repos de quelques heures fait éviter cette cause d'erreur.

88. Le lacto-densimètre de Quevenne (*fig.* 9) est un aréomètre à poids constant qui indique les densités comprises entre 1,015 est 1,040 ; il porte rarement quelques degrés de plus ou de moins. Au lieu d'inscrire sur la tige les nombres 1,015, 1,016 ; 1,039

et 1,040, on s'est contenté d'écrire les deux derniers chiffres, 15,16 ;39,40 que l'on appelle les degrés du lacto-densimètre. Quand l'instrument plonge dans



Fig. 9. — Lacto-densimètre Quevenne.

du lait de telle façon que la surface de ce liquide affleure au degré 29, par exemple, cela veut dire que la densité du lait est égale à 1,029 et que le poids d'un litre de ce lait s'élève à 1,029 grammes à la température de l'expérience.

Le lacto-densimètre porte encore d'autres indications (*fig.* 10) dont je parlerai plus loin.

Le lacto-densimètre est gradué pour la température de 15° ; Quevenne a dressé des tables de corrections pour toutes les températures ; j'en donne un abrégé (p. 112, 113). A défaut des tables, on ajoute 1° à la densité trouvée par 5° de température en plus,

et on retranche 1° par 5° de température en moins, ce qui revient à une différence de 1/5 de degré du lac-

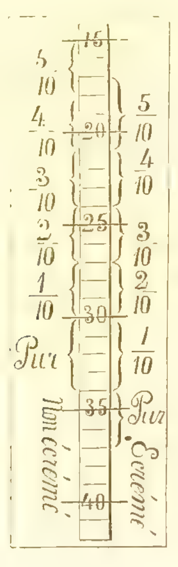


Fig. 10.

todensimètre pour chaque degré de température, en deçà comme au delà de 15°. (Voir tableaux ci-après.)

Quelques précautions nécessaires assurent le bon fonctionnement du lacto-densimètre. Le lait est préalablement rendu homogène par une agitation modérée avec une baguette de verre, en évitant de le faire mousser. On en remplit l'éprouvette (*fig.* 11) aux quatre cinquièmes environ, en ayant soin d'incliner celle-ci et de faire écouler doucement le liquide le long de ses parois pour éviter la mousse. Le lacto-densimètre plongé doucement dans le liquide doit être mouillé un peu plus haut que son

Corrections du lacto-densimètre pour le lait non écrémé.

DEGRÉS du lacto-densimètre.	TEMPÉRATURES EN DEGRÉS CENTIGRADES.						
	0	5	10	15	20	25	30
14	12,9	13,1	13,4	14	14,8	15,8	16,8
15	13,9	14,1	14,4	15	15,8	16,8	17,8
16	14,9	15,1	15,4	16	16,9	17,9	18,9
17	15,9	16,1	16,4	17	17,9	18,9	20,
18	16,9	17,1	17,4	18	18,9	19,9	21,
19	17,8	18,	18,4	19	19,9	20,9	22,
20	18,7	18,9	19,3	20	20,9	21,9	23,
21	19,6	19,8	20,3	21	22,	23,	24,1
22	20,6	20,8	21,3	22	23,	24,1	25,2
23	21,5	21,8	22,3	23	24,	25,1	26,3
24	22,4	22,8	23,3	24	25,	26,1	27,3
25	23,3	23,7	24,2	25	26,	27,1	28,3
26	24,3	24,7	25,2	26	27,1	28,2	29,5
27	25,2	25,7	26,2	27	28,2	29,3	30,6
28	26,1	26,6	27,1	28	29,2	30,4	31,7
29	27,	27,5	28,1	29	30,2	31,5	32,8
30	27,9	28,4	29,	30	31,2	32,5	33,9
31	28,8	29,3	30,	31	32,3	33,6	35,1
32	29,7	30,3	31,	32	33,3	34,7	36,2
33	30,6	31,2	32,	33	34,3	35,8	37,3
34	31,5	32,1	32,9	34	35,3	36,8	38,4
35	32,4	33,	33,8	35	36.3	37,8	39,5

Corrections du lacto-densimètre pour le lait écrémé.

DEGRÉS du lacto densimètre.	TEMPÉRATURES EN DEGRÉS CENTIGRADES.						
	0	5	10	15	20	25	30
18	17,2	17,3	17,5	18	18,8	19,7	20,7
19	18,2	18,3	18,5	19	19,8	20,7	21,7
20	19,2	19,3	19,5	20	20,8	21,7	22,7
21	20,2	20,3	20,5	21	21,8	22,7	23,7
22	21,1	21,3	21,5	22	22,8	23,7	24,7
23	22,	22,2	22,5	23	23,8	24,7	25,7
24	22,9	23,1	23,4	24	24,8	25,7	26,7
25	23,8	24,	24,3	25	25,8	26,7	27,7
26	24,8	25,	25,3	26	26,9	27,8	28,8
27	25,8	26,	26,3	27	27,9	28,9	29,9
28	26,8	27,	27,3	28	28,9	29,9	31,
29	27,8	28,	28,3	29	29,9	30,9	32,
30	28,7	28,9	29,3	30	30,9	31,9	33,
31	29,7	29,9	30,3	31	32,	33,	34,1
32	30,7	30,9	31,3	32	33,	34,1	35,2
33	31,7	31,9	32,3	33	34,	35,2	36,3
34	32,6	32,9	33,3	34	35,	36,2	37,4
35	33,5	33,8	34,2	35	36,	37,2	38,5
36	34,4	34,8	35,2	36	37,1	38,3	39,7
37	35,3	35,8	36,2	37	38,2	39,4	40,8
38	36,2	36,7	37,2	38	39,2	40,5	41,9
39	37,1	37,6	38,2	39	40,2	41,6	43,
40	38,	38,4	39,1	40	41,2	42,6	44,1

point d'affleurement ; d'autre part, quand le lacto-densimètre est en équilibre dans le liquide, les bords de l'éprouvette doivent être entièrement mouillés, et



Fig. 11. — Éprouvette du lacto-densimètre.

le liquide ne pas s'élever à plus de 5 millimètres du bord. Il faut à tout prix éviter une éprouvette trop étroite et un remplissage forcé qui donneraient des indications fausses ; l'appareil tout entier est exactement nettoyé et débarrassé de toute trace de matières grasses après chaque opération.

89. Le lait qui vient d'être trait, bien que refroidi, accuse au lacto-densimètre une densité moindre d'un degré et plus que celle qui sera constatée un jour après. Quevenne attribue ce résultat aux gaz en dissolution, et conseille de ne prendre la

densité au lacto-densimètre que six heures après la traite. Il ne faut pas oublier que les globules graisseux (le beurre) sont à l'état liquide dans le lait et qu'ils sont à peu près solides dans le lait reposé. Cette circonstance me paraît jouer un assez grand rôle dans le phénomène que je viens de signaler.

L'addition d'un même volume d'eau à des volumes égaux de lait naturel non écrémé et de lait écrémé ne détermine pas un égal changement dans la densité de ces liquides. Quevenne a mesuré ces effets par des expériences précises, et ce sont les résultats de ses recherches qu'il exprime sur son lacto-densimètre par les accolades placées aux côtés (*fig.* 10) des indications de la densité. Des chiffres indiquent les quantités d'eau auxquelles correspondent les diverses densités tant pour le lait non écrémé que pour le lait écrémé.

Mais l'opérateur ne sait pas tout d'abord si le lait sur lequel il opère a été ou non écrémé. Il faut donc qu'il ait recours à d'autres moyens que la mesure de la densité pour apprécier la qualité réelle du lait, et rechercher la nature des substances qui auraient pu y être ajoutées pour maintenir la densité normale. *Car le lacto-densimètre n'indique que la densité du liquide et non pas sa composition.* Un lait factice et le lait additionné d'eau peuvent avoir la densité normale du bon lait. La densité du lait n'indique pas exactement le poids des matières fixes qu'il contient, parce que le lait n'est pas un liquide homo-

gène, comme les solutions du sucre par exemple ; il tient en suspension des éléments solides ou demi-solides (globules du beurre) ; aussi la densité déterminée à l'aide du picnomètre ou flacon à densité donne-t-elle de meilleurs résultats que le densimètre. Deux laits de densité égale contiennent souvent des proportions assez différentes de beurre, de sucre, de caséine ; car des poids égaux de beurre et de sucre sont loin d'agir également sur le densimètre.

90. **Dosage de l'eau et des matières fixes du lait. Évaporation. Dessiccation.** — La dessiccation parfaite du lait, au point de vue du dosage de ses éléments fixes, est une opération délicate qui exige des soins et de la patience. Il faut à tout prix éviter l'ébullition du liquide ; elle déterminerait la projection de parcelles qui diminueraient le poids du résidu. Pour effectuer l'évaporation et la dessiccation du lait, une machine pneumatique, ou un dessiccateur à acide sulfurique donne des résultats parfaits sans altération d'aucun genre des éléments constitutifs du lait. Quelques grammes de liquide pesés exactement sur une balance de précision dans une capsule de platine à fond plat sont laissés dans l'appareil jusqu'à ce que le résidu ne varie plus de poids. Ce mode d'évaporation est si lent, à moins de disposer d'une puissante machine à faire le vide, que je ne puis, à mon

grand regret, le conseiller dans la pratique ordinaire.

L'évaporation sur un bain de sable est impraticable à cause de la facile projection de la matière hors du vase et du danger de surchauffe du résidu. On n'aurait à redouter aucun de ces deux inconvénients si le bain de sable était chauffé par la vapeur d'eau ou si sa température ne dépassait pas 100°, mais encore il faudrait finalement laisser le résidu séjourner dans le dessiccateur à acide sulfurique pour que sa dessiccation fût parfaite.

91. L'étuve à eau bouillante (*fig.* 2) est le plus commode des ustensiles à évaporer le lait. Toute la surveillance à exercer sur cet instrument consiste à ne jamais laisser l'eau s'évaporer complétement, et à entretenir cette eau en ébullition sur un fourneau quelconque; il donne d'excellents résultats pratiques, bien que le résidu de l'évaporation du lait à la température de 100° prenne une coloration jaune foncé, indice d'une altération manifeste du sucre et des matières albumineuses, accompagnée probablement d'un léger commencement de saponification de la matière grasse.

J'opère l'évaporation sur 10 grammes environ de lait que je pèse dans une capsule de platine à fond plat, à bords un peu élevés et relevés à peu près à angle droit (*fig.* 12). Ces capsules offrent de grands avantages : 1° elles ont la plus grande surface de contact possible avec le plancher de l'étuve, par

conséquent une très-grande surface de chauffe qui rend plus rapide la volatilisation de l'eau; 2° le résidu de l'évaporation y garde une égale épaisseur partout, et il est également desséché sur tous ses

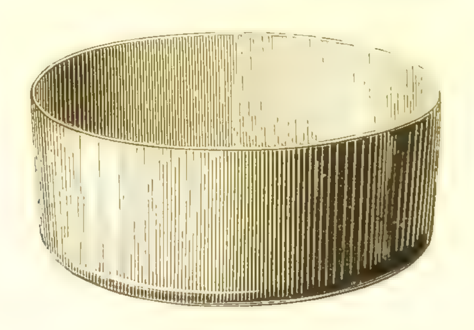


Fig. 12.

points; 3° pendant les pesées les capsules ne sont pas sujettes à vaciller et à se renverser comme les capsules à fond sphérique; 4° pendant l'incinération la cendre est également répartie sur une grande étendue et le grillage en est plus rapide; enfin 5° en les couvrant d'un disque de platine ou d'aluminium pendant les pesées on n'a à redouter ni leur renversement ni l'absorption de l'humidité atmosphérique par le résidu.

Les vases de porcelaine, de verre, d'argent, peuvent également servir au dosage des matières fixes du lait; mais, à capacité égale, ils sont plus lourds que les vases de platine, plus difficiles à porter au rouge sur une simple lampe à alcool, et il n'est pas toujours possible d'y incinérer le résidu de l'évaporation.

La capsule (*fig.* 12) est munie d'une petite spatule également de platine (*fig.* 13), facile à fabriquer

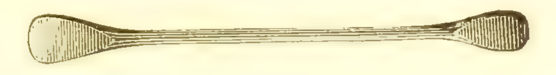


Fig. 13.

en aplatissant un fil fort de platine à ses deux extrémités. Cette spatule est constamment pesée avec la capsule dont elle est en quelque sorte une partie intégrante. Sa longueur ne doit pas dépasser de plus d'un centimètre le diamètre oblique de la capsule, pour éviter qu'elle ne vacille et n'entraîne la matière à évaporer.

La capsule qui contient le lait à évaporer est laissée dans l'étuve à eau bouillante tant que deux pesées faites à une demi-heure d'intervalle ne diffèrent plus entre elles de plus de 2 milligrammes.

Dès le commencement de l'évaporation il se forme à la surface du lait une pellicule qui retarderait considérablement son évaporation, si, à l'aide de la petite spatule de platine, on n'abaissait pas de temps en temps cette pellicule au fond du vase en la répartissant dans la masse liquide. Dans cette petite opération, il faut tout d'abord faire agir la spatule de haut en bas et non latéralement pour éviter la projection toujours facile des fragments de la pellicule desséchée.

92. Les pesées, qu'il s'agisse de capsules ou de

filtres, doivent être faites à l'abri de l'air libre toutes les fois que la substance est hygroscopique, autrement elle absorbe l'humidité atmosphérique. Pour les capsules, il suffit de les couvrir avec un disque mince, de préférence avec un disque métallique.

Il faut attendre aussi que la capsule soit refroidie pour effectuer la pesée, sans quoi on s'exposerait à une pesée trop faible ou à perdre un temps assez long avant que l'équilibre troublé par des courants d'air d'inégale température ait pu s'établir définitivement.

On peut aussi laisser le refroidissement de la capsule dans le dessiccateur à acide sulfurique (*fig.* 4): c'est une cloche de cristal renversée sur une plaque épaisse de verre, dont les bords sont rodés avec soin et enduits de suif. Un vase à demi rempli d'acide sulfurique concentré porte un triangle sur lequel on place les capsules ou les filtres à dessécher. Il faut renouveler fréquemment l'acide sulfurique, dont l'activité diminue à mesure qu'il absorbe l'humidité.

Un vase rempli de chaux caustique fermé par un disque bien ajusté est également d'un bon usage. On se le procure très-aisément.

93. **Composition de la crème**. — La crème a une composition trop variable pour que le volume que le lait de vache peut en donner en vingt-quatre heures puisse servir à la détermination de sa valeur exacte.

M. Vanklyn, de Londres, a analysé six échantil-

lons de crème obtenus dans des circonstances diverses ; il a obtenu les résultats suivants rapportés à 100 parties :

	I	II	III	IV	V	VI
Eau....................	72,2	71,2	66,36	60,17	53,62	50
Matières grasses	19,0	14,1	18,87	33,02	38,17	43,9
Caséine, lactose, sels....	8,8	14,7	14,77	6,81	8,21	6,1

(*Milk analysis*, p. 47. London, 1874.)

La moyenne des expériences de M. Jeannier indique 37^{gr},2 de beurre par 100 grammes de crème. Densité moyenne de la crème = 1,020.

Le dosage de la quantité de crème est néanmoins assez souvent pratiqué pour se rendre compte de la qualité du lait. Employé seul, ce moyen est insuffisant, puisqu'il conduit à considérer comme un lait de bonne qualité un mélange de crème et d'eau. Si l'on joint les indications du lacto-densimètre à celles du crémomètre, on diminue considérablement les chances de mauvaise appréciation de la qualité du lait par le crémomètre (1).

(1) Aux mois d'août et de septembre 1857, le docteur Chr. Müller put prélever, à l'aide de la police, 325 échantillons de lait aux portes de la ville de Berne. Il se convainquit, par une analyse complète, qu'aucun des laits qui marquaient 29 à 33° au lacto-densimètre Quevenne n'était additionné d'eau ni écrémé. Les laits de densité inférieure à 1,029 étaient d'ailleurs fort rares. Ceux marquant 34 à 37° (dont le poids s'élevait par conséquent à 1,034 et 1,037 grammes par litre), essayés au crémomètre, ne donnaient plus qu'une minime portion de crème (1/3 ou 1/4 de la proportion fournie par les bons laits). D'ailleurs les laits de bonne qualité, écrémés après vingt-quatre heures, marquaient généralement 35, 36, 37 et même 38° au lacto-densimètre.

Aussi tout lait dont la densité est supérieure à 1,033 est-il sus-

Dosage de la quantité de crème. Crémomètre. —

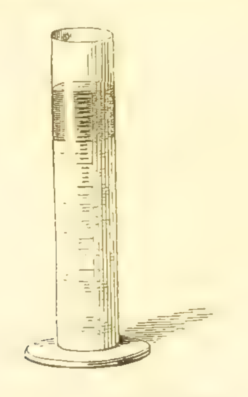


Fig. 14. — Crémomètre.

Dans une éprouvette (*fig.* 14) de verre de 42 millimètres de diamètre et de 16 centimètres de hauteur, pouvant contenir deux décilitres de lait, on verse assez de ce liquide pour affleurer à un trait 0 d'une échelle graduée en centièmes. Le lait, abandonné au repos pendant vingt-quatre heures dans un milieu d'une température de 12 à 15° centigr., se recouvre peu à peu d'une couche de crème. Au bout de vingt-quatre heures, on mesure le nombre des divisions qu'occupe cette crème. Un bon lait de vache donne 10 divisions ou un dixième de son volume de crème.

pect d'avoir subi l'écrémage. L'habile pharmacien de Berne n'omet pas de remarquer qu'une addition d'eau au lait écrémé lui rend la densité normale ; l'essai au crémomètre, à défaut d'une analyse régulière, lèverait donc tous les doutes dans ce cas, si tant de causes ne survenaient pas pour en vicier les résultats loin des lieux de production (*Anleitung zur Prüfung der Kuhmilch*, 3e édition. Bern, 1872).

Les résultats ne sont pas les mêmes quand on opère dans des tubes de dimensions diverses et à des températures différentes. A hauteur égale de lait, on recueille plus de crème à une basse température (1); à température égale et dans le même espace de temps, la couche de crème n'est pas proportionnelle à la hauteur du lait; elle est relativement plus considérable pour une faible hauteur de liquide, probablement parce que les globules gras ont un moindre chemin à parcourir; aussi recueille-t-on plus de crème dans un vase large et peu profond que dans un vase étroit et profond.

D'une part, le lait du commerce est souvent additionné d'eau, et, en été, d'une solution de bicarbonate ou de carbonate neutre de soude (ce dernier est

(1) Quevenne (1er Mémoire, 1841, p. 43) obtient 12° de crème d'un lait à la température 6 à 8° C. et n'en constate que 9° avec le même lait à la température 10 à 12° C.

M. Thomas Gardside (*American Journal of Pharmacy*, 1873) a obtenu de trois laits les rendements de crème suivants :

N°.	Heures.	Températures.	P. 100 de crème.
I	4	43° Fahrenheit	14
		55°	8 1/2
II	4	45° F.	12
		60°	8
III	2	45° F	14
		60°	12

Les propositions de M. Tisserand (*C. R. de l'Académie des sciences*, 24 janvier 1876) ne sont donc pas toutes aussi nouvelles qu'elles l'ont paru à beaucoup de personnes. Une température de 4 à 5° C. est reconnue la plus favorable à la montée rapide de la crème.

appelé *conservateur*). Quevenne dit que le lait additionné d'eau donne proportionnellement un plus grand volume de crème. Le carbonate de soude m'a paru, au contraire, retarder la montée de la crème, en maintenant l'émulsion du beurre.

D'autre part, un repos de vingt-quatre heures ne suffit pas à la complète séparation de la crème. Même après quatre jours de repos dans un milieu froid, Quevenne a trouvé 2gr,3 de matière grasse dans 1000 grammes de lait écrémé. Berz lius avait indiqué le chiffre 2gr,6. Plus récemment, M. Boussingault (1) y constatait 3 à 4 grammes de beurre par 1000 grammes.

94. La crème n'est pas également riche en beurre (2) à tous les moments de sa formation ; la première crème qui se sépare est la moins riche en beurre. La crème se tasse peu à peu, et le *lait de beurre* s'en sépare en partie ; elle subit une évaporation très-sensible à sa surface, ce que l'on pourrait éviter en recouvrant le crémomètre avec un disque de verre.

Fourcroy savait déjà que la première crème est

(1) *Annales de chimie et de physique*, 1872, t. XXV, p. 385.

(2) Quevenne a obtenu les résultats suivants (1er Mémoire, p. 48) :

	1re crème.	2e crème.
	gr.	gr.
Beurre	8,24	8,85
Caséine et matières diverses	3,	1,25
Eau	26,76	7,90
	38,00	18,00

pauvre en beurre, et « qu'il fallait au moins quatre fois plus de temps pour séparer le beurre de la crème formée en vingt-quatre heures que pour l'extraire d'une crème de huit jours. » (*Système des connaissances chimiques,* t. IX, p. 422.)

Le lait qui arrive dans les grandes villes a subi pendant le voyage une agitation prolongée qui tend à agglomérer les globules de beurre. Ce lait contient très-fréquemment une forte proportion de *lait bouilli* dont la crème se sépare beaucoup plus lentement et toujours en moindre proportion que celle du lait non bouilli. La crème du lait bouilli est d'ailleurs plus riche en beurre, et le battage extrait plus rapidement ce beurre.

L'air et les ferments ne bornent pas leur action à la caséine et à la lactose ; ils tendent à acidifier la matière grasse, à la saponifier. Le beurre exposé à l'air contient bientôt des acides gras libres, il cesse d'être exclusivement composé de corps gras parfaitement neutres.

Ces diverses causes agissent inégalement sur le lait; aussi le crémomètre ne donne-t-il que des indications relatives, utilisables dans les fermes pour apprécier la qualité du lait en vue de sa richesse en beurre ; mais il n'est qu'un médiocre instrument entre les mains d'un chimiste. La coagulation partielle ou totale de la caséine, que provoquent si aisément les troubles atmosphériques, et qui est à peu près certaine dans les villes pendant la saison

chaude, est un très-grand obstacle à l'emploi de ce moyen d'apprécier approximativement la qualité du lait.

Le crémomètre exige une trop grande quantité de lait pour que l'on puisse s'en servir pour le lait de femme.

95. L'acide borique s'oppose indéfiniment à la coagulation spontanée du lait à la température ordinaire. D'autre part, quand le lait est étendu de son volume d'eau, la séparation de sa crème s'effectue plus facilement. J'ai cherché à utiliser ces deux propriétés, et à doser la quantité de crème en ajoutant au lait un volume égal au sien d'une solution aqueuse d'acide borique saturée à froid. Le mélange était versé dans une large éprouvette ou crémomètre à une hauteur de 12 centimètres au plus et laissé pendant vingt-quatre heures dans un milieu de 12° de température environ. Mais l'acide borique retardait tellement la montée de la crème qu'il m'a été impossible de tirer des déductions pratiques utilisables des résultats que j'ai obtenus. La crème est en très-petite quantité, même après quarante-huit heures, elle est plus exempte de caséine solide que la crème ordinaire, elle est plus riche en beurre et d'une consistance ordinairement plus ferme.

96. **Caséine.** — La caséine est une matière albuminoïde qui se montre avec toutes ses qualités dans le lait de vache ; elle est dissoute dans le lait

et y devient insoluble quand le lait s'aigrit et *tourne*. Une très-faible portion de ce principe est seulement en suspension dans le lait et se trouve en grande partie entraînée avec les globules de beurre pour former la crème; c'est surtout la première crème qui s'élève qui renferme cette caséine non dissoute.

La caséine a la même composition élémentaire que la fibrine et l'albumine; c'est l'élément azoté du lait, comme le gluten est l'élément azoté de la farine.

En voici la composition centésimale moyenne :

Carbone	53,5	100,0
Hydrogène	7,1	
Azote	15,8	
Oxygène	23,6	

Elle contient une petite quantité de soufre comme toutes les substances albumineuses (albumine, fibrine, etc.). Sa composition ne varie pas sensiblement d'un animal à un autre; on la considère comme constante.

Séparée du lait, elle est insoluble dans l'eau pure; elle semble exister dans le lait à l'état d'albuminat de potasse soluble.

Ses solutions diffèrent de celles de l'albumine de l'œuf et de l'albumine du sang (sérine) par les caractères suivants : 1° une température de 70 à 80° ne les coagule pas; 2° l'acide acétique en précipite, à froid, la caséine et ne précipite pas l'albumine; 3° la caséine est précipitée, à froid, par la présure

et par divers sels neutres (les sulfates de magnésie, d'ammoniaque, etc.).

Bien lavée, la caséine rougit le papier bleu de tournesol sur lequel on la pose, et se comporte vis-à-vis des alcalis comme un acide faible; elle se dissout dans les solutions d'alcalis caustiques ou carbonatés, sans en chasser l'acide carbonique; elle se combine avec la chaux et la magnésie pour donner les albuminats correspondants qui sont insolubles, enfin elle enlève aux phosphates alcalins leur réaction alcaline. L'acide chlorhydrique très-concentré finit par la dissoudre et donne une solution bleue ou violette. Très-affaibli, l'acide chlorhydrique étendu de 2000 fois son poids d'eau dissout une petite quantité de caséine fraîchement précipitée, et la solution possède la plupart des qualités d'une solution d'albumine. La plupart des solutions métalliques précipitent les solutions de caséine en lui cédant une partie de leurs bases (acétate de plomb, bichlorure de mercure); dans d'autres cas, la formation des albuminats est lente à froid, plus rapide à chaud (sulfate de magnésie, chlorure de calcium). La caséine peut se combiner aussi avec certains acides minéraux et organiques.

La caséine se sépare du lait saturé de sulfate de magnésie (1); le précipité recueilli sur un filtre et

(1) Le sulfate de magnésie ajouté jusqu'à saturation sépare du sérum du sang et des liquides séreux une matière albumineuse (la fibrine dissoute ou hydropisine) qui n'a pas que ce point de ressemblance avec la caséine.

bien lavé avec une solution aqueuse saturée de sulfate de magnésie peut être dépouillé du petit-lait qui le baigne. Quand les lavages ont été suffisants, la caséine a conservé la faculté de se redissoudre dans l'eau pure : la solution peut être filtrée, le filtre retient la matière grasse et laisse passer une solution de caséine qui contient du sulfate de magnésie. La présure ne coagule pas cette solution de caséine, mais l'acide acétique et l'acide lactique la précipitent complétement.

97. Le sulfate d'ammoniaque coagule complétement les matières albumineuses du lait (caséine, albumine) si la proportion de ce sel est assez grande pour saturer le liquide. J'utiliserai plus loin cette propriété pour le dosage de la lactose.

98. *Extraction.* — Pour extraire la caséine du lait de vache écrémé, on l'additionne, à froid, d'acide acétique ou de présure. A l'ébullition, le coagulum serait plus compacte et d'une purification plus facile, mais il retiendrait une petite quantité d'albumine. Le coagulum recueilli dans un linge fin est malaxé sous un filet d'eau qui le dépouille du sucre de lait qui l'imprègne, puis on le dessèche. Pour débarrasser la caséine brute des matières grasses, on la traite à plusieurs reprises par l'éther, enfin par l'alcool bouillant.

Du lait de vache très-étendu d'eau se laisse dépouiller aisément de sa caséine par un courant d'acide carbonique.

La caséine retient toujours des traces de phosphates terreux.

99. Dosage de la caséine et de l'albumine. — L'acide acétique concentré (1 à 2 p. 100 environ) précipite la caséine du lait ; en élevant la température du liquide à 40°, on hâte la séparation. La présure produit le même effet, et la caséine se sépare en une masse qui occupe tout d'abord un volume à peu près égal à celui du lait. La caséine est recueillie sur un tissu de soie, on l'exprime, on la lave à l'eau qui enlève les dernières traces de lactose, enfin on la traite par l'alcool bouillant, puis par l'éther de façon à la dépouiller complétement de la matière grasse (beurre).

Si le lait sur lequel on opère n'a pas été soumis à une ébullition préalable (comme il arrive si fréquemment avec le lait du commerce des grandes villes), le liquide légèrement acide d'où la caséine a été précipitée contient une petite quantité d'albumine dont la présence peut être nettement démontrée. Pour cela, ajoutez du sulfate de soude (1) pur à la liqueur, filtrez, et chauffez jusqu'à l'ébullition ; il se déposera des flocons d'albumine coagulée, que vous recueillerez sur un filtre, laverez à l'eau distillée et à l'alcool, enfin dessécherez à 100°.

(1) Le sulfate de soude empêche qu'une trop grande quantité d'acide acétique ne s'oppose à la coagulation de l'albumine.

Le colostrum contient une très-notable proportion d'albumine.

100. **Le beurre ou la matière grasse du lait.** — Le beurre est un mélange de corps gras neutres, ou de combinaisons des acides gras avec la glycérine. Il contient de la stéarine (d'autres disent de la palmitine et de la margarine), de l'oléine, 6 à 7 p. 100 d'acides gras volatils combinés à la glycérine, de la butyrine surtout, et une assez minime proportion de caproïne, de capryline et de caprine. Le beurre contient encore de l'eau, des matières albumineuses et de la lactose.

Au microscope, la matière grasse du lait se montre sous la forme de globules incolores (*fig.* 15) de dimen-

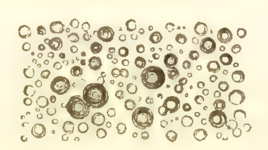


Fig. 15. — Matière grasse du lait.

sions variées, qui ne dépassent guère 2 centièmes de millimètre; ces globules ont un grand pouvoir réfringent, d'où leur transparence au milieu et leur opacité sur les bords. Réunis en masse par le battage, ils constituent le beurre ; cette matière est fusible vers 35°, et sensiblement incolore quand elle n'a pas été artificiellement colorée. Les globules graisseux n'ont pas d'enveloppe, comme on l'a cru pendant

longtemps ; ils sont à peu près sphériques quand le lait est à une température un peu élevée, et au contraire plus ou moins irréguliers sur les bords quand le lait est à une température très-basse, ou qu'il provient d'un animal dont le beurre est très-ferme, c'est-à-dire peu fusible.

L'extraction du beurre par le battage dans des instruments appelés *barattes*, d'où le nom de *barattage* donné à l'opération, est un mode d'analyse commercial du lait qui a tenté plus d'un chimiste. Mais le beurre brut n'est pas un composé fixe de matière grasse, de caséine et de petit-lait ; aussi, malgré les perfectionnements apportés aux méthodes d'extraction du beurre, cet essai ne convient-il guère qu'à l'industrie du beurre.

Le lait baratté, même dans les conditions les plus favorables, n'a pas perdu toute sa matière grasse ; le petit-lait provenant du barattage retient environ 10 grammes de beurre par litre. Sept dosages divers on donné $9^{gr},3$ à M. Boussingault (1).

La crème n'est pas non plus exactement dépouillée par le barattage de la totalité de son beurre, car 1000 parties d'un lait de beurre analysé par M. Boussingault retenaient $17^{gr},2$ et $17^{gr},6$ de beurre. Aussi le barattage ne peut-il servir au dosage de la matière grasse ni du lait ni de la crème.

101. La proportion des matières grasses peut va-

(1) *Annales de chimie et de physique*, 4e série, 1872, t. XXV, p. 383.

rier beaucoup dans le lait de vache avec la race, l'alimentation, l'état de santé, etc., mais la proportion de la stéarine et de l'oléine reste à très-peu près constante pour une même quantité de beurre. La saponification de la matière grasse du beurre (débarrassée de la caséine, des sels, de l'eau) et la distillation des acides gras font constater 6 à 7 p. 100 d'acides volatils plus ou moins solubles dans l'eau et 85 à 87gr,5 p. 100 d'acides gras fixes (acides stéarique et oléique). Le poids de l'acide butyrique et des acides gras volatils qui l'accompagnent en petite quantité est également constant, indépendant de la race de la vache, de son alimentation, de la saison et des conditions de la préparation du beurre.

102. **Dosage de l'eau du beurre.** — Le beurre est enlevé par petites portions de la circonférence au centre de la masse et sur des points différents ; on mélange intimement les divers échantillons ainsi prélevés et on en pèse 5 à 10 grammes dans une capsule de platine à fond plat, que l'on maintient dans l'étuve chauffée à 110° — 120° centigrades tant que son poids ne cesse pas de varier d'une façon appréciable en l'espace d'une heure. La perte de poids de la capsule indique la quantité d'eau volatilisée.

Ordinairement le beurre ne contient pas plus de 12 à 15 p. 100 d'eau. La société des analystes an-

glais a adopté comme rendement minimum de matière grasse la proportion de 80 p. 100 du poids du beurre brut ; en deçà de ce rendement, il y a fraude (1).

103. **Dosage de la caséine, des matières grasses et des autres éléments du beurre.** — On dessèche 10 à 20 grammes de beurre à l'étuve à une température de 110 à 120° dans une capsule à fond plat ; cette première opération donne *le poids de la vapeur d'eau volatilisée.* Après quoi on traite le résidu par l'éther sec et mieux encore par l'essence de pétrole rectifiée (ou benzoline) au bain-marie d'eau bouillante, de façon à dissoudre la matière grasse et à laisser les substances étrangères indissoutes. Celles-ci sont lavées sur un filtre avec l'éther sec ou l'essence de pétrole rectifiée (benzoline), desséchées à 100° centigrades, enfin pesées. D'autre part, on évapore la matière grasse dans un vase de verre mince, on maintient le résidu à l'étuve à 110° jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids, enfin on pèse le vase et on réduit le poids du vase vide et sec pour avoir *le poids de la matière grasse.*

Il est plus difficile qu'on ne le croit généralement d'enlever au lait desséché, à l'aide de l'éther sec, toute la matière grasse qu'il renferme. C'est

(1) Sur l'analyse du beurre, consultez : *Journal de pharmacie et de chimie*, octobre et novembre 1877.

pourquoi M. Cleaver (1) recommande de pulvériser finement le résidu de l'évaporation (après un ou deux traitements par l'éther à froid) et de le faire bouillir à trois ou quatre reprises avec l'éther. Le liquide éthéré, évaporé à une basse température, laisse la matière grasse ; on chauffe celle-ci vers 110° pour la dépouiller de toute trace d'humidité.

Ce défaut de division du lait sec est un tel obstacle à son épuisement par l'éther ou par la benzine que l'on a proposé de nombreux agents intermédiaires (sable, sulfate de chaux, etc.). A ces substances diverses je préfère de beaucoup le sulfate d'ammoniaque (1/3 du poids du lait), parce que ce sel fournit un résidu sec beaucoup plus facile à pulvériser finement et à épuiser que toutes les autres matières que j'ai expérimentées. Après un premier traitement, à froid, on pulvérise le résidu et on fait agir sur lui et à plusieurs reprises l'éther ou la benzoline.

Quand on évapore une solution éthérée de beurre pour avoir le poids du beurre, il faut avoir grand soin d'opérer dans un vase mince, spacieux et profond ; on évite ainsi que le liquide ne se répande de proche en proche sur la surface externe du vase évaporatoire, ce qui donnerait lieu à une perte parfois considérable.

J'ai souvent déterminé le poids du beurre en traitant le résidu sec de l'évaporation de 10 à 25 grammes

(1) *Pharmaceutical Journal*, février 1875, p. 623.

de lait de vache desséché à 110° dans une large capsule de platine à fond plat, en plaçant cette capsule dans un verre à demi rempli de benzoline. Ce verre est chauffé dans l'étuve à eau bouillante (*fig.* 2); la benzoline est remplacée deux fois (1), enfin je lave encore le résidu avec de l'éther sec, et je dessèche de nouveau la capsule à 110°. La différence des poids de la capsule avant et après ce traitement indique le poids du beurre. Cette méthode ne donne de résultat exact qu'autant que le résidu de l'évaporation du lait est très-divisé ou en fragments d'une très-mince épaisseur.

Le résidu laissé sur le filtre après les lavages à la benzoline ou à l'éther contient la caséine, les sels, les matières salines frauduleusement ajoutées. Ce résidu, détaché du filtre et desséché à 100°, est pesé si l'on veut connaître sa proportion en bloc. Il semble tout d'abord qu'il suffirait de l'incinérer pour avoir *la proportion exacte des sels naturels et du chlorure de sodium ajouté*, si l'on opère sur du beurre salé. Mais la facile décrépitation du chlorure de sodium oblige à opérer la carbonisation dans un creuset fermé pour éviter une perte; aussi préfère-t-on souvent traiter ce résidu par l'eau distillée et doser le chlore à l'aide d'une solution d'azotate d'argent. Une partie de la liqueur aqueuse servirait au dosage de la lactose dissoute; ce dernier dosage ne don-

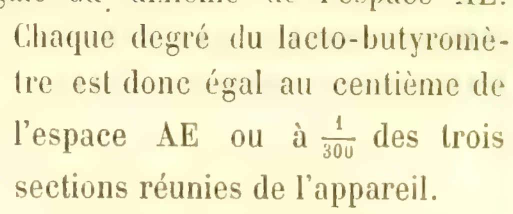
(1) La benzoline soumise à la distillation peut servir à de nouvelles opérations.

nerait de résultat utile qu'autant que la lactose ne serait pas déjà transformée en acide lactique.

Le beurre salé contient ordinairement 50 grammes de chlorure de sodium par kilogramme.

104. **Dosage rapide du beurre. Lacto-butyromètre de M. Marchand.** — M. Marchand a fondé son procédé de dosage de la matière grasse du lait sur la propriété que possède l'éther de dissoudre les corps gras, et sur la faible solubilité de ces mêmes matières dans un mélange composé d'une partie (en volume) d'alcool et d'une partie d'éther. M. Marchand fait intervenir une minime quantité de lessive de soude caustique dans le but de maintenir la caséine en dissolution.

La forme de l'instrument qui sert au dosage du beurre a notablement varié ; le *lacto-butyromètre* de M. Marchand le plus usité est un tube droit de 10 millimètres de diamètre environ et de 30 centimètres de longueur environ. Ce tube porte trois lignes de divisions principales qui indiquent trois capacités égales (*fig*. 16). La division la plus inférieure marquée L montre le niveau que le lait doit occuper dans l'appareil. La seconde lettre E indique le niveau de l'éther, enfin le troisième trait A montre jusqu'où l'on doit verser l'alcool. L'espace E A est divisé en 10 parties égales, et les trois dernières parties sont elles-mêmes subdivisées en 10 parties égales ou *degrés du lacto-butyromètre*. Au-dessus du trait A les subdivisions sont prolongées jusqu'à

une hauteur égale au dixième de l'espace AE.

Chaque degré du lacto-butyromètre est donc égal au centième de l'espace AE ou à $\frac{1}{300}$ des trois sections réunies de l'appareil.

Avant d'être versé dans l'appareil Marchand, le lait doit être rendu très-homogène par une agitation suffisante. Cela fait, on en verse jusqu'au trait L, on y ajoute une ou deux gouttes de soude caustique (D = 1,334), puis de l'éther jusqu'au niveau E. On ferme l'orifice du tube avec un bouchon de liége, et on le renverse deux ou trois fois, assez vivement pour que le mélange soit parfait. On verse alors de l'alcool à 90° centésimaux jusqu'au trait A ; puis, sans s'occuper du changement de volume dû à la condensation, on ferme le tube, on l'agite, et on le maintient exactement fermé dans un bain d'eau à 40° centigrades.

Le beurre se sépare peu à peu, et, quand son volume n'augmente plus, on lit sur le tube le nombre de divisions qu'il occupe (1).

Fig. 16.
Lacto-butyromètre.

(1) MM. Horsley et Stoddart ont proposé une méthode qui a la

105. On croit communément qu'après le mélange des trois liquides (lait, éther, alcool) il n'existe dans l'appareil Marchand que deux couches liquiquides : l'une supérieure constituée par du beurre retenant une petite quantité des liquides sous-jacents, l'autre inférieure contenant le mélange des autres éléments.

C'est là une erreur. Il existe trois couches que je rends bien distinctes à l'aide de l'artifice suivant. Si l'on dissout dans l'éther ou dans l'alcool qui sert à cette opération une très-minime quantité de rocou, de façon à le colorer en jaune, et que l'on emploie ce liquide coloré à la place du liquide incolore, on observe nettement trois couches après le mélange : 1° la couche supérieure (le beurre) ; 2° un mélange riche en alcool et en éther coloré en jaune ; 3° un mélange où l'eau prédomine et qui est le plus dépourvu de matières grasses. La ligne de séparation entre les deux couches inférieures ne devient nette qu'au bout d'un certain temps. La couche intermédiaire de couleur jaune subit d'assez grandes variations de volume pour peu que l'éther et

plus grande ressemblance avec celle de M. Marchand. Comme ce dernier, ils se servent d'un tube de verre dans lequel ils versent d'abord le lait (15^{cc}), puis un égal volume d'éther méthylique (methylated ether), enfin après une vigoureuse agitation un égal volume d'alcool méthylique. Il n'est pas question d'une addition d'alcali caustique. Les résultats obtenus par divers expérimentateurs ont abouti au rejet de cette méthode (*The method of estimating fat in milk described by M. Horsley is extremely fallacious... Year-Book of Pharmacy*, 1875, p. 585).

l'alcool changent de titre; aussi, pour avoir des résultats bien comparables, est-il de toute nécessité de se servir des mêmes réactifs.

106. Du nombre des divisions occupées par la matière grasse, M. Marchand déduit le poids du beurre.

A la température de 40°, M. Marchand admet qu'il faut un lait contenant 12gr,60 de beurre pour que le mélange (lait, éther, alcool) soit saturé de matière grasse. Par conséquent, tout lait qui contient plus de 12gr,60 de beurre donne une quantité plus ou moins grande de beurre libre. Le poids p de cette matière grasse est indiqué par la formule $p = 12^{gr},60 + n$ (nombre de degrés) $\times\ 2^{gr},33$.

Quelle est la proportion de beurre que doit contenir un lait de vache de bonne qualité? Cette question est assez difficile à résoudre, car la proportion de la matière grasse est variable dans le lait; elle subit même des variations assez importantes dans le lait d'une même vache aux différents moments de la journée et de chaque traite.

M. Marchand admet comme rendement moyen le poids de 36gr,34 de beurre par kilogramme de lait.

Dans ces dernières années, le lait des hôpitaux de Paris devait fournir 35 grammes de beurre au lacto-butyromètre; depuis le 1e janvier 1877 la tolérance a été abaissée à 30 grammes par litre. C'est qu'en effet le lait du commerce qui n'a pas été écrémé doit

contenir au minimum cette dose de matière grasse.

La méthode de dosage du beurre de M. Marchand peut rendre de grands services dans les campagnes, mais loin des lieux de production du lait les résultats qu'elle fournit sont tellement influencés dans un grand nombre de cas, en été principalement, que l'on ne saurait sans grand danger de graves erreurs admettre comme exactes les données de cet appareil. Il arrive fréquemment que l'obligation d'ajouter de la soude caustique conduit à n'obtenir aucune trace de beurre libre, tandis que le même lait essayé sans addition de cet alcali donne une proportion de beurre suffisante pour éloigner tout soupçon de fraude.

107. Toutes les conditions (§§ 93, 94) qui font obstacle à la détermination régulière du volume de la crème du lait, agissent encore ici pour vicier les résultats quand on suit à la lettre les prescriptions de M. Marchand.

En été surtout, quand le lait subit au plus haut degré les influences atmosphériques et l'action des ferments divers, l'addition de la soude peut empêcher toute séparation du beurre, probablement parce qu'un commencement de saponification spontanée de la matière grasse neutre la dispose à se transformer, en partie tout au moins, en un savon de soude ; celui-ci agit comme un agent émulsif en même temps qu'il s'oppose à la séparation de la matière grasse non encore saponifiée.

Bien des fois il m'est arrivé, opérant sur un même lait du commerce de Paris, d'obtenir des résultats très-différents les uns des autres, tout en suivant à la lettre les prescriptions de M. Marchand, surtout quand je faisais trois analyses à douze heures d'intervalle.

L'absence de la soude caustique a un inconvénient assez grave, que M. Marchand a voulu éviter, c'est la coagulation de la caséine en un magma épais qui se divise mal et crée un obstacle parfois insurmontable à la montée du beurre. Ce n'est souvent qu'en multipliant les essais et en variant à chacun d'eux la proportion de l'alcali caustique, que l'on arrive, dans les villes éloignées des lieux de production, à obtenir le dosage approximatif du beurre du lait.

108. *Modifications à apporter au procédé de M. Marchand.* — Je me sers du même appareil que M. Marchand, d'éther sec, et d'alcool à 90°, ce dernier liquide est saturé à froid d'acide borique cristallisé. Je supprime toute addition de soude caustique, et j'opère exactement comme il a été dit précédemment. Le lait versé jusqu'au trait L, j'ajoute de l'éther jusqu'au trait E, je mélange les deux liquides, puis je verse de l'alcool saturé d'acide boripue jusqu'au trait A. Par une vigoureuse agitation la caséine se sépare en flocons d'une grande ténuité qui se déposent assez rapidement au fond du tube sans faire sensiblement obstacle à la séparation du beurre. L'appareil fermé à l'aide d'un

bouchon de liége est maintenu dans une éprouvette contenant de l'eau portée à 36° centigrades.

Les avantages de cette modification sont ceux-ci : la séparation du beurre s'effectue dans un milieu d'une acidité à peu près constante, aussi n'a-t-on point à redouter les fâcheux effets de la saponification partielle de la matière grasse. L'extrême division de la caséine ne gêne pas la séparation du beurre. Dans les cas où le procédé de M. Marchand, régulièrement pratiqué, ne me donnait qu'un rendement de beurre presque nul et évidemment faux, j'ai obtenu par l'alcool chargé d'acide borique un rendement qui s'accordait suffisamment avec celui que le traitement du lait desséché par l'éther avait indiqué pour que dans la pratique courante on puisse s'en contenter. Je ne considère néanmoins pas cette méthode comme rigoureusement exacte, mais elle donne des résultats assez approximatifs dans la plupart des cas où le procédé Marchand est absolument insuffisant.

TABLEAUX.

Tableau des quantités de beurre contenues dans un kilogramme

DEGRÉS.	POIDS du beurre.	DEGRÉS.	POIDS du beurre.	DEGRÉS.	POIDS du beurre.
	gr		gr		gr
0,0	12,60	3.1	19,82	6.1	26.81
0,1	12,83	3,2	20,05	6,2	27,04
0,2	13,07	3,3	20,29	6,3	27.28
0,3	13,30	3,4	20,52	6,4	27.51
0,4	13,53	3,5	20,75	6,5	27,74
0,5	13,76	3,6	20,99	6,6	27.98
0,6	14	3,7	21,22	6,7	28.21
0,7	14,23	3,8	21,45	6,8	28.44
0,8	14,46	3,9	21,68	6.9	28,68
0,9	14,70	4	21,92	7	28,91
1	14,93	4,1	22,15	7.1	29,14
1,1	15,16	4,2	22,39	7,2	29,37
1,2	15,40	4,3	22,62	7,3	29,61
1,3	15,63	4.4	22,85	7,4	29,84
1,4	15,86	4,5	23,08	7.5	30,07
1,5	16,09	4,6	23,32	7,6	30,31
1,6	16,33	4,7	23,55	7,7	30.54
1,7	16,56	4,8	23,78	7,8	30,77
1,8	16,79	4,9	24,02	7,9	31,01
1,9	17,03	5	24,25	8	31,24
2	17,26	5,1	24,48	8,1	31.47
2,1	17,49	5,2	24,71	8,2	31,70
2,2	17,73	5,3	24,95	8,3	31,94
2,3	17,96	5.4	25,18	8,4	32,17
2,4	18,19	5,5	25.41	8.5	32,40
2.5	18,42	5,6	25.65	8.6	32,64
2,6	18,66	5,7	25,88	8,7	32.87
2,7	18,89	5,8	26,11	8.8	33.10
2,8	19,12	5.9	26,35	8,9	33,34
2,9	19,36	6	26,58	9	33.57
3	19.59				

de lait correspondantes aux degrés du lacto-butyromètre.

DEGRÉS.	POIDS du beurre.	DEGRÉS.	POIDS du beurre.	DEGRÉS.	POIDS du beurre.
	gr		gr		gr
9,1	33,80	12,1	40,80	15,1	47,79
9,2	34,03	12,2	41,03	15,2	48,02
9,3	34,27	12,3	41,26	15,3	48,25
9,4	34,50	12,4	41,49	15,4	48,48
9,5	34,73	12,5	41,73	15,5	48,72
9,6	34,97	12,6	41,96	15,6	48,95
9,7	35,20	12,7	42,19	15,7	49,18
9,8	35,43	12,8	42,42	15,8	49,42
9,9	35,67	12,9	42,66	15,9	49,65
10	35,90	13	42,89	16	49,88
10,1	36,13	13,1	43,13	16,1	50,11
10,2	36,36	13,2	43,36	16,2	50,34
10,3	36,60	13,3	43,59	16,3	50,58
10,4	36,83	13,4	43,83	16,4	50,81
10,5	37,06	13,5	44,06	16,5	51,04
10,6	37,30	13,6	44,29	16,6	51,28
10,7	37,53	13,7	44,52	16,7	51,51
10,8	37,76	13,8	44,76	16,8	51,74
10,9	38	13,9	44,99	16,9	51,97
11	38,23	14	45,22	17	52.21
11,1	38,46	14,1	45,46	17,1	52,44
11,2	38,70	14,2	45,69	17,2	52,68
11,3	38,93	14,3	45,92	17,3	52,91
11,4	39,16	14,4	46,16	17,4	53,14
11,5	39,40	14,5	46,39	17,5	53,37
11,6	39,63	14,6	46,62	17,6	53,61
11,7	39,86	14,7	46,85	17,7	53,84
11,8	40,10	14,8	47,09	17,8	54,07
11,9	40,33	14,9	47,32	17,9	54,31
12	40,56	15	47,55	18	54,54

109. Lactose, lactine ou sucre de lait. — Ces trois mots désignent la matière sucrée du lait, le principe immédiat le plus abondant du lait. La lactose est en cristaux assez durs, incolores, qui perdent un équivalent d'eau à 120°, sans se fondre, et correspondent alors à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$, tandis que, desséchés à 100°, ils sont représentés par $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Les solutions de ce sucre dévient à droite le plan du rayon de la lumière polarisée $(\alpha)\,j = +\,60°,2$.

L'eau froide dissout un sixième environ de son poids de lactose, tandis que deux parties et demie d'eau bouillante en dissolvent une partie. La solution de lactose réduit très-facilement la liqueur de Fehling ; c'est sur cette propriété que repose un procédé de dosage de la lactose des plus généralement employés. La lactose est presque insoluble dans l'alcool à 95°, lequel dissout encore une assez notable quantité de glycose. La lactose est insoluble dans l'éther et dans un mélange d'alcool et d'éther. Soumise à l'action de l'acide azotique, elle produit presque exclusivement de l'acide mucique, tandis qu'avec la glycose on obtient de l'acide oxalique sans mélange d'acide mucique.

Soumise à l'action fermentescible de la caséine en décomposition, la lactose donne de l'acide lactique. Si cette fermentation a lieu dans un milieu dont la température est d'environ 40°, en présence de la craie ou de l'oxyde de zinc, il se produit des

quantités considérables de lactate de chaux ou de lactate de zinc. Dans des conditions spéciales la lactose subit la fermentation butyrique et la fermentation alcoolique.

Chauffée avec quelques centièmes d'acide sulfurique, la lactose donne de la glycose, d'un pouvoir rotatoire vers la droite plus considérable que celui de la lactose, mais cette glycose lactique (1) fournit encore de l'acide mucique par l'acide azotique, et même elle en donne deux fois plus qu'un même poids de sucre de lait.

La lactose se combine avec les alcalis comme la glycose.

Elle ne paraît pas pouvoir se combiner au chlorure de sodium, comme le fait la glycose.

Quand le lait a été conservé pendant un certain temps et qu'il s'est aigri, c'est surtout aux dépens de la lactose; aussi faut-il tenir compte de cette circonstance dans le dosage de la lactose, dont la proportion peut se trouver sensiblement diminuée.

Le lait des carnivores est dépourvu de lactose quand ces animaux sont soumis à un régime exclusivement animal (Dumas, *C. R. de l'Acad. d. sc.*, t. XXI, p. 707), mais le sucre y apparaît dès que l'alimentation contient une certaine proportion de matières féculentes.

110. *Préparation.* — La lactose des laboratoires

(1) Cette glycose lactique est appelée par les Allemands *lactose* et *galactose*.

vient ordinairement de la Suisse. Pour l'avoir d'une pureté plus satisfaisante, on la dissout à chaud dans la plus petite quantité d'eau possible, on filtre et on laisse cristalliser la solution.

Si l'on avait besoin d'en préparer, il faudrait se servir de préférence du lait écrémé, le faire bouillir avec une petite quantité d'acide acétique pour en coaguler l'albumine et la caséine, exprimer le coagulum dans un linge, filtrer le liquide, l'évaporer au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse et laisser enfin déposer les cristaux de lactose pendant plusieurs jours. Une ou deux cristallisations sont nécessaires pour la purification.

La plus belle lactose du commerce contient encore des sels minéraux (surtout du phosphate de chaux) dont le poids s'élève à 2 et 3 grammes par kilogramme. Je n'ai pas réussi à me débarrasser de ces sels par deux cristallisations successives. Pour obtenir un meilleur produit, j'ai lavé de la lactose pulvérisée avec de l'acide acétique étendu de deux fois son volume d'eau. Après une forte expression j'ai dissous la lactose dans de l'eau distillée à chaud, et j'ai versé la solution filtrée et saturée dans six fois son volume d'alcool. Peu à peu la lactose s'est séparée en cristaux d'une pureté très-suffisante.

111. Dosage de la lactose du petit-lait, à l'aide du saccharimètre. Méthode de

M. Poggiale. — M. Poggiale coagule un certain volume de lait, 100 c.c. par exemple, au moyen de l'acide sulfurique, à la température de 40 à 50° il filtre, il ajoute au liquide filtré quelques gouttes de sous-acétate de plomb qui déterminent la formation d'un précipité blanc qu'il reçoit sur un filtre de papier. Le liquide filtré, à peu près incolore (il a toujours une très-légère teinte jaune avec le lait de vache), est examiné dans un tube de 20 centimètres à l'appareil saccharimétrique (*fig*. 6 et 7).

Chaque degré du saccharimètre correspond à 2gr,019 de lactose par litre de solution. En conséquence, si l'on dissout 201gr,9 de lactose pure et desséchée à 100° dans l'eau distillée et que le volume de la solution soit exactement d'un litre, on a un liquide qui donne 100° de déviation quand on l'examine dans un tube de 20 centimètres de longueur (1). Donc, en multipliant 2gr,019 par le nombre de degrés observés au saccharimètre, on a le poids de la lactose dissoute dans un litre de solution. Le tableau suivant, que j'emprunte à M. Poggiale, contient les renseignements dont on a le plus fréquemment besoin.

Ce mode de dosage donne assurément la quantité

(1) Pour que la liqueur sucrée produise une déviation de 100° quand on l'examine dans un tube de 20 centimètres de longueur, il faut que 1000cc contiennent :

164gr,7 de sucre de canne.
201 ,9 de sucre de lait.
225 ,6 de sucre de diabète.

exacte de la lactose dissoute dans le liquide examiné ; il est d'ailleurs facile d'obtenir le petit-lait sans perte due à l'évaporation du liquide, car on peut opérer la coagulation du lait dans un flacon fermé et ne filtrer le liquide qu'après son entier refroidissement.

DEGRÉS du saccharimètre.	POIDS de la lactose d'un litre de liquide.	DEGRÉS du saccharimètre.	POIDS de la lactose d'un litre de liquide.
15	gr 30,28	28	gr 56,53
16	32,30	29	58,55
17	34,32	30	60,57
18	36,34	31	62,58
19	38,36	32	64,60
20	40,38	33	66,62
21	42,39	34	68,64
22	44,41	35	70,66
23	46,43	36	72,68
24	48,45	37	74,70
25	50,47	38	76,72
26	52,49	39	78,74
27	54,51	40	80,76

112. *Modification de la méthode précédente.* — L'acide sulfurique coagule mal le lait, je lui préfère de beaucoup l'acide acétique cristallisable qui est

volatil et dont l'effet est plus rapide ; en élevant la température du mélange vers 80 à 85°, il précipite non-seulement la caséine, mais encore l'albumine. D'autre part, j'évite toute cause d'erreur pour cause d'évaporation en même temps qu'une double filtration en opérant comme il suit (1) : je prends un matras (*fig.* 17) ou un tube gradué (*fig.* 18), qui porte

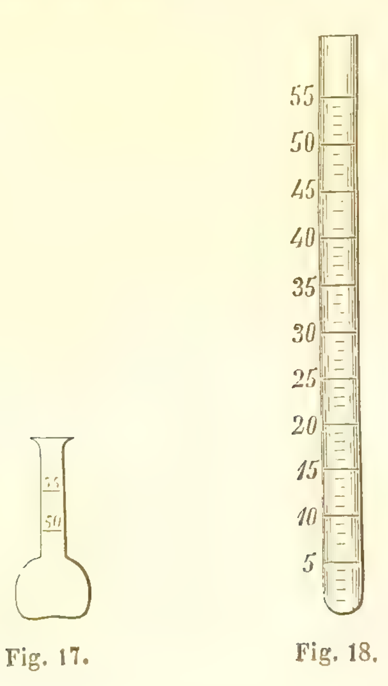


Fig. 17. Fig. 18.

deux traits, l'un d'eux indique une capacité de 50, l'autre une capacité de 55 c.c., c'est-à-dire deux volumes dont l'un est plus grand que l'autre d'un dixième. Je verse du lait jusqu'au trait 50 c.c.

(1) *Traité pratique et élémentaire de chimie médicale appliquée aux recherches cliniques*, 1re édition, 1870, p. 107.

puis 10 gouttes environ d'acide acétique cristallisable ou 15 gouttes environ d'acide acétique ordinaire, et je mélange les deux liquides. Je plonge le matras ou le tube dans un bain d'eau à peu près bouillante jusqu'à ce que la caséine et l'albumine soient nettement coagulées. Cela fait, je laisse refroidir le liquide, soit à l'air libre, soit en plongeant le vase dans l'eau froide, puis je verse du sous-acétate de plomb liquide jusqu'au trait qui indique 55 centimètres cubes, enfin je mélange le tout. Le mélange froid occupe donc 55 c.c. ; je le filtre et j'examine au saccharimètre le liquide filtré et limpide dans un tube de 22 centimètres de longueur. En multipliant le nombre des degrés trouvés par 2,019, j'ai le poids du sucre de lait. Il est bien entendu que, si l'on ne dispose que de tubes de 20 centimètres de longueur, on augmentera le résultat d'un dixième, à cause de l'augmentation de volume subie par le lait par l'addition de l'acide acétique et du sous-acétate de plomb.

En se conformant aux données précédentes, on obtient donc la richesse en lactose du petit-lait.

113. Mais la richesse en lactose du petit-lait étant déterminée, que faut-il faire pour avoir la quantité de lactose d'un volume ou d'un poids donné de lait ?

M. Poggiale admet (1) qu'un kilogramme de lait

(1) *Traité d'analyse chimique par la méthode des volumes*, p. 513. Paris, 1858. *Journal de chimie et de pharmacie*, 3e série. t. XV, XXX, XXXIV.

de bonne qualité fournit 923 grammes de petit-lait, et trouve 57 grammes de lactose par kilogramme de petit-lait, ce qui donne $\frac{57^{gr} \times 923}{1,000} = 52^{gr},6$ de lactose par kilogramme de lait. Le lait que le commerce livre aux grands établissements de Paris contient rarement plus de 44 grammes de lactose quand on lui applique cette méthode de dosage.

M. Poggiale ne dit pas ce qu'il convient de faire pour un lait écrémé et additionné d'eau. On conçoit combien peut varier le volume que la caséine, le beurre et les sels occupent dans le lait, si l'on considère qu'un kilogramme de lait de bonne qualité donne, par exemple, 140 grammes de résidu sec, tandis qu'un kilogramme de lait écrémé et additionné d'eau n'en laissera, comme je l'ai vu, que 74 grammes. Admettre que dans tous les cas on obtient 923 grammes de petit-lait, c'est évidemment s'exposer à une erreur qui s'élèverait pour le cas précité à un vingtième environ. Le lait additionné d'eau donne évidemment une plus grande quantité de petit-lait. Aussi, pour avoir *la quantité de lactose que contient un volume ou un poids de lait*, il me paraît plus rigoureusement exact d'admettre que le volume du petit-lait (et conséquemment la teneur du lait en lactose) est proportionnel à la quantité d'eau constatée dans le lait par une autre opération. Sans doute ce résultat n'est encore que très-approché, car le petit-lait contient, outre la lactose, des sels minéraux et des traces évidentes d'autres matières orga-

niques, mais il est si voisin de l'exactitude qu'il ne peut y avoir d'inconvénient à s'en servir dans la pratique.

114. Le saccharimètre fait connaître le poids de la lactose contenue dans 1,000 c.c. de petit-lait. Le poids de ces 1,000 c.c. de petit-lait est indiqué par le lacto-densimètre ; car si la densité est égale à 1,029, par exemple, le poids de ces 1,000 c.c. sera 1,029 grammes. Donc, en divisant par la densité du petit-lait, c'est-à-dire par 1,029 dans le cas présent, le poids de la lactose constatée dans 1,000 c.c. de petit-lait, on aura le poids de la lactose de 1,000 grammes de petit-lait et par différence le poids de l'eau de ces 1,000 grammes de petit-lait.

Si donc on a d'abord déterminé la quantité d'eau et de matières fixes de 1,000 grammes de lait, on obtiendra par une simple proportion la quantité de la lactose qui correspond au poids de l'eau constatée dans 1,000 grammes de lait brut.

Dans ce qui précède, je suppose que toute l'eau appartient à la lactose, sans tenir compte exactement de l'espace réellement occupé par la caséine, par la matière grasse et par les sels. C'est admettre aussi que ces divers principes ont à peu près la densité du lait, bien que le mode de condensation nous soit inconnu ; mais l'erreur est ici des plus minimes, et assurément moindre que celle à laquelle on s'expose en admettant que le lait fournit un poids constant de petit-lait.

Deux exemples correspondants à chacune des méthodes de préparation du petit-lait lèveront d'ailleurs tous les doutes sur la marche à suivre pour les calculs.

115. *Premier exemple.* — Le petit-lait préparé par la méthode de M. Poggiale (§ 111) marque 27°,50 quand on l'observe au saccharimètre dans un tube de 20 centimètres de longueur. Un litre de ce petit-lait contient donc $2^{gr},019 \times 27,5$ ou $55^{gr},52$ de lactose par litre. En divisant ce nombre par la densité du petit-lait $\left[\frac{55^{gr},52}{1,029} = 53^{gr},95\right]$, on constate que 1,000 grammes de petit-lait contiennent $946^{gr},05$ d'eau et $53^{gr},95$ de lactose.

Or, l'expérience a appris, d'autre part, que 1,000 grammes du lait brut contenaient $875^{gr},8$ d'eau et $124^{gr},2$ de matières fixes. Par une simple proportion, il est désormais facile de connaître la quantité de lactose qui correspond à $875^{gr},8$ d'eau,

$$\text{car } 946,05 : 875,8 :: 53,95 : x,$$

d'où $x = \frac{53^{gr},95 \times 875,8}{946,05} = 49^{gr},94$, poids de la lactose d'un kilogramme de lait.

En multipliant ce chiffre par le poids du litre ou par la densité, on a le poids de la lactose d'un litre de lait. Si cette densité $= 1,031$, c'est-à-dire, si le litre de lait pèse 1,031 à la température de 15°, le poids de la lactose $=$ $49^{gr},94 \times 1,031 = 51^{gr},49$ par litre.

116. *Deuxième exemple.* — Le petit-lait a été obtenu par une addition d'acide acétique et d'acétate basique de plomb, laquelle a augmenté son volume d'un dixième (§ 112). L'observation saccharimétrique, dans un tube de 20 centimètres de longueur, indique 26° de déviation à droite du plan du rayon de lumière polarisée. Chacun des degrés du saccharimètre correspond à $2^{gr},019$ de lactose par litre de solution, on a donc $2^{gr},019 \times 26 = 52^{gr},494 =$ de lactose par litre de petit-lait. En ajoutant un dixième pour compenser

la dilution du liquide, on a $52^{gr},494 + 5^{gr},249 = 57^{gr},743$ de lactose pour 1,000 centimètres cubes de petit-lait ou (la densité de ce petit-lait = 1,030) $\frac{57,743}{1,030} = 56^{gr},04$ de lactose et $943^{gr},96$ d'eau par 1,000 grammes de petit-lait. Le lait sur lequel on a opéré ce dosage de la lactose contenait $871^{gr},6$ d'eau et $128^{gr},4$ de matières fixes par kilogramme. En admettant comme précédemment que la quantité de petit-lait est proportionnelle à celle de l'eau, on aura la quantité de lactose contenue dans 1,000 grammes de lait en posant la proportion :

$$943,96 : 871,6 :: 56,04 : x,$$

d'où $x = \frac{56^{gr},04 \times 871,6}{943,96} = 49^{gr},6$ de lactose par kilogramme de lait, ou $49^{gr},6 \times 1,032$ (1) $= 51^{gr},19$ de lactose par litre de lait.

Si l'on avait employé un tube de 22 centimètres de longueur pour l'observation saccharimétrique, on n'aurait pas eu à tenir compte de la dilution d'un dixième subie par le lait en raison de l'addition des réactifs (acide acétique et acétate basique de plomb).

117. Dosage de la lactose du petit-lait obtenu à l'aide de sulfate d'ammoniaque.

— Le sulfate d'ammoniaque employé en quantité suffisante coagule complétement la caséine; le magma jeté sur un filtre (qui retient la caséine et le beurre) donne un liquide limpide et incolore qui se prête parfaitement aux essais saccharimétriques.

Des essais spéciaux m'ont démontré que le sulfate d'ammoniaque était sans action sur la lumière polarisée et qu'il ne modifiait en aucune façon le

(1) Densité du lait.

pouvoir rotatoire de la lactose. Mais l'addition du sulfate d'ammoniaque modifie le volume du lait ; pour tenir compte exactement de cette augmentation de volume, je conseille le mode opératoire suivant :

Mesurez 60 centimètres cubes de lait dans une éprouvette de verre, ajoutez-y peu à peu du sulfate d'ammoniaque cristallisé, pur et sec (1), jusqu'à ce que le liquide occupe 66 centimètres cubes ; quand, à l'aide d'une agitation répétée, le lait sera coagulé, jetez le magma sur un filtre. Le liquide filtré, limpide et incolore, examiné dans un tube de 22 centimètres de longueur du saccharimètre, donne directement le nombre de degrés (à multiplier par $2^{gr},02$) et par conséquent le poids de la lactose contenue dans un litre de lait. L'emploi d'un tube de 22 centimètres de longueur compense la solution de 1/10 subie par le liquide en raison de l'addition du sulfate d'ammoniaque.

Cette opération n'exige pas l'emploi de la chaleur, elle ne donne lieu à aucune évaporation, enfin une seule filtration suffit. Aussi, je n'hésite pas à la recommander à cause de sa grande simplicité. Le liquide est plus incolore que dans le cas où l'on décolore par l'acétate de plomb.

Mêmes calculs que par cette dernière méthode.

(1) Le mélange mousse, ce qui rend plus difficile la lecture des divisions de l'éprouvette ; deux gouttes d'éther suffisent à faire tomber la mousse et à rendre la mesure du liquide plus précise.

118. Dosage de la lactose à l'aide de la liqueur de Fehling. — La liqueur de Fehling (p. 34) sert habituellement au dosage de la glycose. Son emploi repose sur ce fait que la glycose sépare rapidement, à chaud, à l'état de sous-oxyde, Cu^2O, l'oxyde CuO d'une solution de tartrate de cuivre dans un alcali caustique. Un équivalent de glycose réduit à l'état de sous-oxyde Cu^2O, dix équivalents de sulfate de cuivre cristallisé. La réduction du sel cuivrique est exactement proportionnelle à la quantité de sucre mise en présence.

La lactose possède la propriété de réduire l'oxyde de cuivre, et la réduction du sel cuivrique est aussi proportionnelle à la quantité de ce sucre. Le même mode de dosage s'applique à ces deux sucres.

Chaque centimètre cube de la liqueur de Fehling est totalement réduit par 5 milligrammes de glycose, par conséquent un litre de liqueur de Fehling est complétement décoloré par 5 grammes de glycose.

Il faut plus de lactose que de glycose pour décolorer un même volume de liqueur de Fehling. Divers observateurs s'accordent pour reconnaître que 134 milligrammes de sucre de lait décolorent 20 centimètres cubes de liqueur de Fehling, c'est-à-dire que 134 milligrammes de sucre de lait produisent le même effet réducteur que 100 milligrammes de glycose.

10 centimètres cubes de la liqueur de Fehling correspondent donc à 67 milligrammes de sucre de lait

desséché à 100°, et un litre de liqueur de Fehling est complétement décoloré par 6gr,7 de lactose desséchée à 100°.

119. *Titrage de la liqueur de Fehling.* — Si vous n'êtes pas déjà certain du titre de la liqueur de Fehling, déterminez-le de la façon suivante : dissolvez 1gr,34 de lactose pure (§ 110) desséchée à 100° dans une petite quantité d'eau distillée et portez le volume à 200 centimètres cubes ; 20 centimètres cubes de cette solution contenant 134 milligrammes de lactose décoloreront 20 centimètres cubes de la liqueur de Fehling.

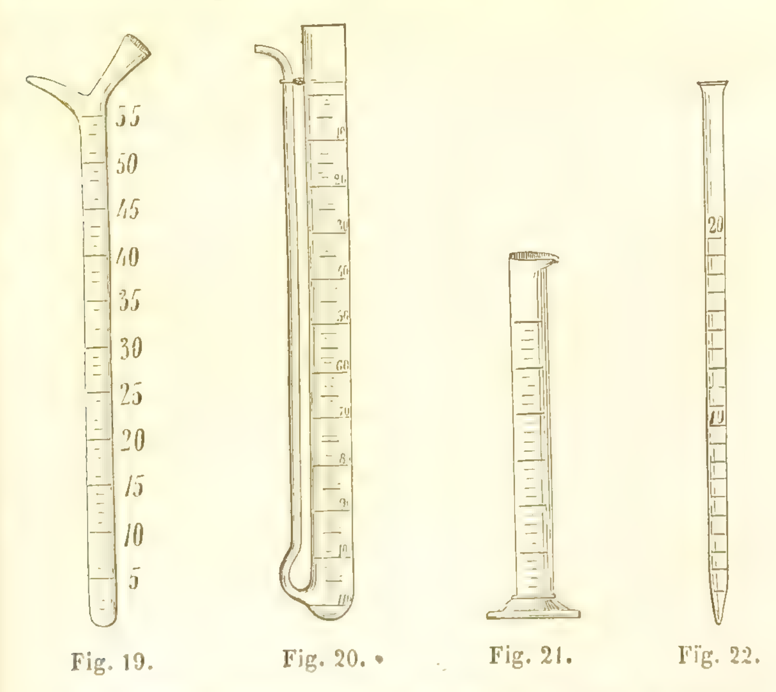


Fig. 19. Fig. 20. Fig. 21. Fig. 22.

Remplissez une burette graduée (*fig.* 19, 20) divisée en dixièmes de centimètre cube avec la solution

lactose. Cela fait, mesurez 20 centimètres cubes de de liqueur de Fehling, à l'aide d'une éprouvette graduée (*fig.* 21) ou d'une pipette (*fig.* 22), versez-les dans un matras (*fig.* 23) (1) pouvant contenir 150 cen-



Fig. 23.

timètres cubes de liquide au moins, et, par une addition d'eau distillée, portez le volume de la liqueur bleue à 100 centimètres cubes environ. Chauffez le matras à l'aide d'une lampe à alcool, jusqu'à ce que le liquide soit en ébullition, puis versez-y peu à peu la liqueur sucrée de la burette. Il se fait un trouble ; l'oxyde cuivreux se dépose, rend la liqueur violacée ; à mesure que la liqueur sucrée arrive en plus grande proportion, la liqueur bleue se décolore. Afin de faciliter la précipitation de l'oxyde de cuivre et de rendre sa déshydratation plus rapide, ajoutez quelques grammes d'une solution de soude causti-

(1) Vous pourrez opérer avec non moins d'exactitude avec une capsule de porcelaine ; les bords de la capsule laissent voir parfaitement la couleur de la solution, il suffit de retirer la lampe à alcool pendant quelques secondes, pour que l'oxyde cuivreux se dépose.

que. Sur la fin de l'opération ne versez plus la liqueur sucrée que par goutte, et laissez-la reposer pendant quelques secondes après chaque addition de liqueur sucrée pour voir si la décoloration est complète. Tant que la liqueur bleue conserve une partie de sa couleur, tenez-la en ébullition et continuez l'écoulement de la liqueur sucrée. Pour mieux saisir l'instant précis de la décoloration, placez au-dessous du matras une feuille de papier blanc qui rendra les dernières traces de liqueur bleue plus sensibles à l'œil. Avec un peu d'habitude vous arriverez à une décoloration parfaite ; mais si vous avez dépassé la quantité de solution sucrée nécessaire à la décoloration exacte, la liqueur qui surnage l'oxyde réduit a pris une teinte jaune due à l'action de l'alcali sur le sucre en excès.

Si l'essai est bien fait, c'est-à-dire si vous avez versé dans la liqueur bleue le volume de solution sucrée rigoureusement nécessaire à la précipitation de tout l'oxyde de cuivre, la liqueur décolorée ne donnera pas de précipité rouge d'oxyde cuivreux, si on la chauffe avec quelques gouttes de liqueur sucrée, preuve qu'elle ne contient plus d'oxyde cuivrique en solution ; d'autre part, elle ne donnera pas d'oxyde rouge cuivreux si on la chauffe avec la liqueur de Fehling, preuve qu'elle ne contient pas un excès de lactose.

Si un volume de liqueur sucrée ne décolore pas un égal volume de liqueur de Fehling, on note à

quel volume de liqueur sucrée correspondent 20 centimètres cubes de liqueur bleue. — S'il faut, par exemple, $22^{cc},4$ ou 224 divisions de la burette pour obtenir la décoloration de la liqueur bleue, c'est que cette quantité de liqueur bleue correspond à $0^{gr},067 \times 22,4$ ou $0^{gr},15008$ de lactose ; elle est donc plus concentrée que la liqueur de Fehling normale ; pour la ramener au titre normal, autrement dit pour que 20 centimètres cubes soient réduits par $0^{gr},134$ de lactose, on l'étend d'eau dans le rapport de 150 à 134. — Si la liqueur bleue était trop faible, par exemple s'il fallait 185 divisions de la burette ou $18^{cc},5$ de solution de lactose pour réduire 20 centimètres cubes de liqueur de Fehling, on concentrerait celle-ci de façon à ramener son volume au titre normal, c'est-à-dire que l'on réduirait 200 centimètres cubes de liqueur bleue à 185 centimètres cubes. Mais ces changements de titre de la liqueur bleue sont inutiles ; il suffit qu'on en ait déterminé le titre.

120. *Dosage de la lactose du lait brut.* — Le lait brut étendu de quatre fois son volume d'eau distillée se prête assez bien au dosage de la lactose qu'il contient par la liqueur de Fehling. Mais l'opération exige une certaine habitude pour donner des résultats précis, parce que l'on saisit plus difficilement le moment exact où la liqueur bleue est décolorée qu'avec une solution aqueuse de lactose ou avec le petit-lait dilué. L'oxyde cuivreux se dépose

moins aisément, probablement parce que la matière grasse du lait est saponifiée par l'alcali caustique libre, et que le savon rend la liqueur visqueuse.

L'emploi du lait brut simplement dilué est surtout précieux quand on opère sur un lait qui se prête mal à la préparation du petit-lait. Je parle ici de tous les laits dont la caséine n'est pas nettement séparable par l'acide acétique dilué ; celui de femme est tout particulièrement dans ce cas.

L'emploi du lait brut s'impose quand on ne dispose que d'un petit nombre de grammes de lait, surtout, par conséquent, pour le dosage du sucre du lait de femme ou de quelque carnivore.

A cause du volume de lait qu'il exige et de la difficulté (pour ne pas dire de l'impossibilité dans quelques cas) de préparer un petit-lait parfaitement transparent, le dosage au moyen du saccharimètre est généralement impraticable pour le lait de femme et pour tous les laits analogues. Aussi le dosage de la lactose à l'aide de la liqueur de Fehling, qui donne des résultats parfaits avec une très-minime quantité de liquide, est le seul qui puisse être mis en pratique avec succès.

121. Pour que le dosage de la lactose par la liqueur de Fehling s'effectue commodément et avec précision, il est important d'agir sur un liquide qui ne contienne guère qu'un centième de son poids de lactose. On y parvient en ajoutant au lait ou au petit-lait quatre fois son volume d'eau distillée.

Que l'on opère sur du lait ou sur du petit-lait, le mode opératoire reste exactement le même. Ce que je vais dire du dosage de la lactose du petit-lait est donc également applicable au lait dilué.

122. *Dosage de la lactose du petit-lait. Méthode de M. Poggiale.* — Au lieu de doser directement la lactose sur le lait étendu de quatre fois son volume d'eau, M. Poggiale opère sur le petit-lait qu'il prépare de la façon suivante : à 50 grammes de lait, introduits dans un petit ballon, il ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique (1), et il élève la température du mélange à 40 ou 50° centigrades. Après refroidissement il filtre, puis il reverse sur le filtre les premières portions de liquide écoulées si elles sont troubles. En opérant la coagulation du lait en vase clos, toute perte due à l'évaporation est nécessairement évitée.

Le petit-lait est obtenu, il s'agit maintenant de déterminer la proportion de la lactose qu'il contient. L'opération exige : 1° un petit ballon pouvant contenir une centaine de grammes d'eau (*fig.* 23) ; 2° une burette graduée en dixièmes de centimètre cube (*fig.* 19, 20) ; 3° une pipette de verre graduée en centimètres cubes (*fig.* 21).

Placez le ballon de verre (2) sur un support, par

(1) L'acide acétique cristallisable me paraît préférable à l'acide sulfurique ; à poids égal il coagule mieux le lait et donne plus aisément un petit-lait limpide.

(2) Avec de l'habitude on opère également bien dans une capsule de porcelaine.

exemple de la façon qu'indique la figure 23 au-dessus d'une lampe à alcool. Mesurez à l'aide de la pipette 20 centimètres cubes de liqueur de Fehling, faites-les couler dans le petit ballon; ajoutez-y 50 centimètres cubes environ d'eau distillée et 3 centimètres cubes de solution concentrée de potasse ou de soude caustique, enfin portez le liquide du matras à l'ébullition.

Dans la liqueur entretenue bouillante faites tomber par centimètre cube d'abord, puis goutte à goutte quand l'opération tire à sa fin, le petit-lait étendu de quatre fois son volume d'eau distillée et contenu dans la burette. Le petit-lait décolore la liqueur de Fehling et en sépare de l'oxyde rouge cuivreux comme le fait la solution de lactose. L'oxyde cuivreux est jaune tout d'abord, parce qu'il est hydraté; il devient brun sous l'influence de l'excès d'alcali bouillant. Quand la liqueur bleue est décolorée, l'opération est terminée. Un excès de la solution sucrée produirait une teinte jaune, due à l'action de l'alcali libre sur le sucre non décomposé.

Ce mode opératoire est exactement celui que j'ai déjà décrit pour le titrage de la liqueur de Fehling.

Le volume du petit-lait dilué, qui est nécessaire à la décoloration de 20 c.c. de liqueur de Fehling, contient 0gr,134 de lactose. Mais le petit-lait a été porté du volume 1 au volume 5 par une addition d'eau distillée; donc, en divisant par 5 le volume du petit-lait dilué qu'il a fallu verser, vous aurez le volume

du petit-lait qui contient $0^{gr},134$ de lactose. Par le calcul vous rapporterez le résultat à 1 litre ou à 1 kilogramme de petit-lait.

La richesse en lactose du petit-lait étant déterminée, comment en déduire la quantité de lactose d'un volume ou d'un poids donné de lait?

Je ne répéterai pas ce que j'ai dit sur ce sujet (§§ 113 et suiv.) à propos de l'analyse saccharimétrique. Le volume du petit-lait étant considéré comme proportionnel à la quantité d'eau constatée dans le lait, on obtient la quantité de lactose qu'il renferme en déterminant d'abord la quantité d'eau et de matières fixes de 1,000 grammes de lait, et la quantité de lactose qui correspond au poids de l'eau trouvée dans ces 1,000 grammes de lait.

123. *Exemple.* — Il a fallu 148 divisions ou $14^{cc},8$ de la burette de liqueur à essayer pour décolorer 20 centimètres cubes de liqueur de Fehling. Donc ce volume de lait ou de petit-lait contient $0^{gr},134$ de lactose. Le volume du lait ou du petit-lait avait été porté de 1 à 5, il s'ensuit que ces $0^{gr},134$ de lactose sont contenus dans $\frac{14^{cc},8}{5} = 2^{cc},96$. D'où 1,000 centimètres cubes de lait ou de petit-lait contiennent $\frac{0^{gr},134 \times 1,000}{2,96} = 45^{gr},27$ de lactose. En divisant ce chiffre par la densité du liquide (lait ou petit-lait non dilué), on aura la quantité de lactose d'un kilogramme de ces liquides, et par différence le poids de l'eau de ces 1,000 grammes de lait. Il ne reste plus qu'à déterminer par une simple proportion la quantité de lactose qui correspond à cette quantité d'eau.

124. **Acide lactique**, $C^6H^5O^5,HO$. — Il existe deux acides lactiques, tous deux possédant la même composition cen-

tésimale, et différant l'un de l'autre par leurs sels. L'un d'eux se trouve dans le lait aigri, dans le contenu de l'estomac, surtout à la suite des mauvaises digestions ; l'autre se rencontre au nombre des éléments du suc musculaire. On désigne quelquefois ce dernier sous le nom d'*acide paralactique*. On trouve des lactates dans diverses sécrétions, dans quelques liquides pathologiques, en particulier dans les kystes séreux, fort rarement dans l'urine, où ils accompagnent l'oxalate de chaux.

L'acide lactique se forme abondamment quand on abandonne pendant une huitaine de jours, à une température de 30 à 35°, un mélange de lait aigri et de miel ou de sucre, avec du carbonate de chaux. L'acide lactique dégage l'acide carbonique du carbonate de chaux, et forme du lactate de chaux. En remplaçant le carbonate de chaux par de l'oxyde de zinc, il se produit du lactate de zinc, que l'on purifie par cristallisation.

Ces deux acides sont liquides ; fortement concentrés, ils deviennent sirupeux, ils sont inodores, non volatils sensiblement à 100°, très-solubles dans l'eau, dans l'alcool et même dans l'éther. Ils se combinent avec un équivalent de base pour donner des lactates qui sont tous solubles dans l'eau ; ceux de zinc et de chaux sont peu solubles. Ils se dissolvent aussi dans l'alcool ; le lactate de plomb se dissout même dans l'éther, comme l'oléate de plomb. L'acide lactique précipite rapidement la caséine du lait, et même l'albumine.

Ces deux acides diffèrent l'un de l'autre par les propriétés de leurs sels de chaux et de zinc. Le lactate de chaux du lait aigri et de la fermentation des matières sucrées a pour formule $C^6H^5CaO^6,5HO$, il se dissout dans 9 fois $\frac{1}{2}$ son poids d'eau froide, tandis que le sel correspondant de l'acide des muscles n'a que 4 équivalents d'eau et se dissout seulement dans 12,4 parties d'eau froide ; ce dernier sel est aussi plus facile à déshydrater à 100°. Cristallisés dans l'alcool, ces deux sels ont 5 équivalents d'eau. Le lactate de zinc est aussi fort peu soluble, celui de l'acide du lait aigri a 3 équi-

valents d'eau et se dissout dans 6 p. d'eau bouillante et 58 p. d'eau froide, tandis que celui des muscles se dissout dans 2,88 p. d'eau bouillante et 5,7 p. d'eau froide ; ce dernier a deux équivalents d'eau.

Le lactate de chaux cristallise en aigrettes formées de petites aiguilles. Celui de zinc peut s'obtenir en petites aiguilles qui se disposent autour d'un centre commun, de manière à figurer des boules. La faible solubilité de ces deux sels aide à les caractériser. Le lactate de zinc, mis en solution dans l'eau, se laisse décomposer par un courant d'hydrogène sulfuré ; il se dépose du sulfure de zinc, et l'acide lactique reste en solution.

Pour retrouver l'acide lactique, Scherer traite la solution qui le contient, ordinairement combiné avec les bases, par de l'eau de baryte. Afin de chasser les acides volatils, il fait bouillir le liquide filtré avec quelques gouttes d'acide sulfurique, et laisse le résidu de cette distillation en contact avec de l'alcool pendant plusieurs jours. Cela fait, la liqueur saturée par un lait de chaux est évaporée au bain-marie à siccité, reprise par l'eau bouillante, filtrée chaude, pour ne redissoudre ni le sulfate de chaux ni la chaux en excès ; puis un courant d'acide carbonique gazeux enlève l'excès de chaux, enfin la liqueur est portée à l'ébullition, filtrée et évaporée à siccité. Ce résidu est repris par l'alcool bouillant, et le liquide abandonné à lui-même dépose au bout de quelques jours du lactate de chaux cristallisé. Si la matière est très-pauvre en acide lactique, on évapore le liquide en consistance sirupeuse, on ajoute au résidu de l'alcool très-concentré, et au bout de quelque temps on décante le liquide alcoolique dans un vase que l'on puisse fermer, on y ajoute de l'éther, et, s'il y a des traces de lactate calcaire, il se dépose des aiguilles que l'on reconnaît au microscope.

125. **Sels minéraux.** — Les sels du lait sont des phosphates de chaux et de magnésie, des chlorures de potassium et de sodium, une petite quan-

tité de sulfates. Ces derniers empruntent peut-être leur acide sulfurique au soufre de la caséine. Les cendres du lait de vache ne font pas effervescence avec les acides minéraux, car elles ne contiennent pas de carbonates; l'addition au lait d'un carbonate alcalin donne aux cendres de ce lait la faculté de dégager de l'acide carbonique effervescent au contact des acides.

Pour doser les sels du lait, on évapore 20 à 50 grammes environ de lait dans une capsule de platine, et on incinère le résidu sec sur une lampe à alcool ou sur un bec de Bunsen. Les cendres ne fondent point; on les obtient parfaitement blanches avec une grande facilité. En s'aidant de la petite spatule de platine (*fig.* 13) pour diviser la matière pendant l'incinération, on rend le grillage plus rapide.

Le lait de femme est remarquable par la petite quantité de sels minéraux qu'il laisse à l'incinération ($1^{gr},3$ à $3^{gr},5$ par kilog.). Le lait de l'ânesse contient $5^{gr},24$ de sels minéraux, celui de la chèvre $6^{gr},18$ (Vernois et Becquerel).

Le lait de vache contient environ 7 grammes de sels minéraux par kilogramme. Celui qui est fourni par le commerce aux hôpitaux de Paris n'en renferme ordinairement que 5 à 6 grammes. M. Marchand, de Fécamp, considère comme normal le chiffre de 8 grammes par kilogramme de lait. M. Wanklyn, de Londres, admet 7 à 8 grammes comme chiffre normal.

Voir Falsifications pour les sels ajoutés au lait en vue de sa conservation.

En opérant sur 12 grammes environ de cendres provenant d'un grand nombre d'échantillons de laits de vache, j'ai obtenu :

Sels minéraux solubles dans l'eau..........	30,43
Sels minéraux insolubles dans l'eau.......	69,57
	100,00

Les sels solubles sont très-riches en chlorure de potassium ; la soude n'existe ordinairement qu'en très-petite proportion dans les cendres du lait de vache. J'y ai constaté la présence d'une trace de fer.

Cendres d'un litre de lait de vache du pays de Caux (Seine-Inférieure). (M. E. Marchand.)

Chlorure de potassium	0,994	7gr,28
— de sodium.................	0,458	
Phosphate de potasse..............	0,073	
— de chaux....	3,458	
— de magnésie........ ...	0,657	
— de fer.........	0,248	
Sulfate de potasse....	0,703	
Silicate de potasse............ .. .	0,018	
Carbonate de soude...............	0,671	

DE QUELQUES LAITS EN PARTICULIER.

126. **Lait de la femme.** — Le lait de la femme se comporte comme un lait de carnivore soumis à un régime mixte. Il est éminemment variable dans la proportion de ses éléments. Il diffère essentiellement du lait de vache par la nature particulière des matières albuminoïdes qu'il renferme.

C'est ainsi qu'étendu de 20 fois son volume d'eau, ce lait ne dépose pas de caséine ou n'en dépose qu'une faible quantité, quand on le fait traverser par un courant d'acide carbonique. Même à chaud et en présence d'un courant d'acide carbonique, l'acide acétique ne précipite pas toute la matière albuminoïde du lait de femme. Le sulfate de magnésie est aussi impuissant que l'acide acétique.

Si l'on ajoute à cet état spécial de la matière azotée du lait de femme la difficulté de se procurer une quantité de lait assez grande pour une analyse, on concevra l'embarras des chimistes dans le dosage de cette substance.

Il semble résulter des expériences de Simon que le lait de femme est plus riche en sucre peu après l'accouchement qu'à quelques mois de là, ce que mes essais personnels paraissent confirmer. Le lait de femme est d'ailleurs d'une composition très-variable. Simon a vu la proportion des matériaux solides varier de 86 à 172 grammes chez une même femme.

Quand le sein n'a pas été donné à un enfant depuis plusieurs heures, même quand la nourrice est dans l'état de santé le plus parfait, les premières portions de lait obtenues par la pression du sein sont plus aqueuses et plus transparentes que celles que l'on obtient plus tard, alors que la succion a soustrait la plus grande partie du lait accumulé dans les conduits galactophores. Il a d'ailleurs été

maintes fois constaté dans la traite des vaches que les dernières portions de lait sont moins aqueuses que les premières.

Chez trois femmes proposées comme nourrices, j'ai obtenu les poids suivants de matières fixes desséchées à 100° centigrades, rapportés à un kilogramme de lait :

	gr.	gr.	gr.
Avant teter...	95	97,93	126,25
Après teter..	120	123,32	163,26

Voici un autre exemple. — Une femme vigoureuse, accouchée depuis cinq mois, perdit son enfant ; elle n'avait pas donné le sein depuis dix jours au moment où elle me fournit un lait de densité 1,021 à la température de 16°, ne renfermant que 12gr,63 de lactose (appréciée au saccharimètre). Le poids total des matières fixes ne s'élevait qu'à 83gr,21 par kilogramme de lait. Par contre, le poids des sels anhydres atteignait 4gr,68.

127. L'analyse du lait de femme indique les éléments qui y font défaut ou qui abondent et par conséquent le régime que doivent suivre et la mère et l'enfant. Les matières albumineuses du lait de femme sont de première importance, car on n'arrive pas à les remplacer d'une façon satisfaisante.

Le sucre et la matière grasse peuvent être fournis plus aisément et plus directement à l'enfant ; l'alimentation de la nourrice doit donc être dirigée de telle façon qu'elle apporte à son lait les éléments

qui y font le plus défaut, et tende à diminuer celui qui s'y trouverait en excès.

La méthode que je vais exposer rend possible le dosage, sur un même liquide, d'une part des matières albuminoïdes en bloc, d'autre part de la lactose. Quant à la séparation de la caséine proprement dite, on peut la tenter par l'acide acétique concentré, à froid ou à une température qui ne dépasse pas 45°, mais cette opération me paraît rarement utile et peu praticable avec succès.

128. Le mode de dosage des matières albuminoïdes et de la lactose qui va suivre est applicable à tous les laits et au colostrum. Après des tentatives longtemps infructueuses pour obtenir la séparation nette des matières albumineuses du lait de femme et des laits de carnivores qui lui ressemblent, j'ai pensé à considérer ce lait comme un liquide séreux et à en extraire les substances albu-


Fig. 24.


Fig. 25.


Fig. 26.

minoïdes par l'alcool aidé de la chaleur, après une légère addition d'acide acétique. L'emploi de l'alcool n'est assurément pas nouveau, il est indiqué dans divers mémoires, mais on s'en était servi d'une façon défectueuse. En se conformant à la

lettre au mode opératoire suivant, on peut compter sur un résultat rigoureusement exact.

129. **Séparation et dosage de la lactose et des matières albuminoïdes (caséine, albumine) avec le même liquide.** — Pesez (1) 10 grammes de lait (le double de ce poids si vous disposez d'une quantité suffisante de lait) dans un petit verre à précipiter (2) (*fig.* 24) ou dans un tout autre vase que vous pourrez chauffer. Notez le poids du lait très-exactement ; ajoutez-y 2 gouttes d'acide acétique (par 10 grammes de lait), enfin 20 centimètres cubes d'alcool à 95° (3) de façon à porter le volume total à 25 centimètres cubes environ. Mélangez les liquides, fermez le vase par un disque de verre, et élevez sa température (4) (à l'aide d'un

(1) Si l'on se contentait de mesurer 10^{cc} de lait, on obtiendrait un résultat moins exact, à cause de la difficulté que l'on éprouve à apprécier nettement le niveau du lait, et parce qu'une partie du liquide adhère aux parois de l'éprouvette. D'autre part, la pesée évite un calcul ayant pour but de ramener à 1 kilogramme de lait le résultat obtenu pour 1 litre.

(2) L'opération se fait plus commodément dans un tube gradué, mais il est difficile de détacher des parois du tube la minime proportion de caséine qui y reste fixée par la matière grasse, de là une cause légère de perte.

(3) Ou 25^{cc} d'alcool à 90°. Toutes les quantités d'alcool, d'acide acétique, etc., indiquées ici seront doublées si l'on opère sur 20 grammes ou 20^{cc} de lait.

(4) Cette élévation de la température du mélange d'alcool et de lait, ordinairement inutile pour le lait de vache, est nécessaire pour le lait de femme et pour le colostrum ; sans elle une portion de la matière albumineuse resterait en solution. Si la dose d'alcool ou l'élévation de la température n'était pas suffisante, le

bain d'eau bouillante) jusqu'à ce qu'il commence à bouillir; ce point obtenu, retirez le vase du bain d'eau bouillante.

Le mélange de lait et d'alcool étant bien refroidi (1), jetez le magma sur un filtre de papier à filtration rapide exactement taré sur une balance de précision avec un autre filtre de même papier. L'entonnoir sera placé sur une éprouvette (*fig.* 22) à pied divisée en centimètres cubes.

Laissez écouler *complétement* le liquide alcoolique, lavez le coagulum avec de l'alcool à 50 pour 100 (en volume) que vous ferez tomber goutte à goutte pour débarrasser le coagulum de toute la lactose qui l'imprègne. L'alcool qui servira à ce lavage aura d'abord été employé au rinçage du vase où la coagulation du lait a été effectuée. Cessez de verser de l'alcool à 50° sur le filtre au moment précis où le liquide filtré atteindra le niveau 50 centi-

liquide alcoolique filtré se troublerait à l'ébullition ou par une addition d'alcool à 95°, et par le repos il déposerait des flocons albumineux, que l'acide acétique étendu ne dissoudrait pas. Au contraire, l'opération étant bien faite, à chaud, l'alcool ajouté pourra rendre le liquide alcoolique filtré louche et même en précipiter les flocons de phosphates terreux, mais quelques gouttes d'acide acétique concentré ramèneront la limpidité première. L'ébullition ne séparera pas de coagulum albumineux. — Une addition légère d'ammoniaque au liquide alcoolique le trouble toujours; après un repos suffisant il se rassemble au fond du tube à essai du phosphate amorphe de chaux et de belles étoiles de phosphate ammoniaco-magnésien.

(1) La filtration serait d'une extrême lenteur si le liquide n'était pas refroidi, car la matière grasse d'abord fondue obstruerait les pores du filtre en se refroidissant.

mètres cubes dans l'éprouvette (ou 100 centimètres cubes si vous opérez sur 20 centimètres cubes de lait), ou tout au moins ne recueillez plus le liquide. Pour éviter une surveillance continue, on recueille à part les dernières liqueurs de lavage pour compléter le volume de liqueur à titrer (1).

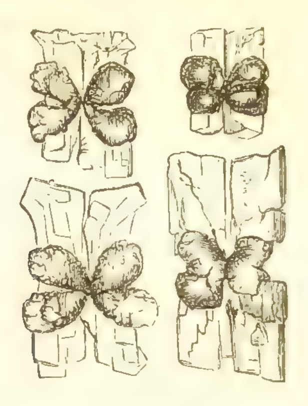


Fig. 27.

Ces 50 centimètres cubes de liquide alcoolique contiennent toute la lactose du poids de lait mis en œuvre. Cette liqueur peut être examinée dans un tube de 20 centimètres de longueur du saccharimètre (10, 11) ou directement dosée par la liqueur de Fehling (122).

(1) Si le lavage à l'alcool à 50 p. 100 a été bien fait, le précipité ne retient qu'une trace de lactose tout à fait négligeable.

L'alcool faiblement acide qui a servi à précipiter la caséine retient en dissolution les phosphates de chaux et de magnésie. Si on ajoute de l'alcool à 95° p. 100 à cette solution alcoolique, les phosphates se déposent peu à peu. Au lieu d'alcool très-concentré verse-t-on de l'ammoniaque, les phosphates se déposent et tout particulièrement du phosphate ammoniaco-magnésien avec les formes bizarres de la figure 27.

L'essai au saccharimètre est d'autant moins exact que la liqueur est plus diluée. Aussi je lui préfère de beaucoup l'essai à la liqueur de Fehling; l'alcool n'est point un obstacle à cet essai. On pourrait d'ailleurs pour ces deux modes de dosage concentrer le liquide à une température inférieure à celle de son point d'ébullition, en tenant compte de son poids avant et après l'évaporation. La solution alcoolique de lactose est si peu altérable que l'on peut apprécier le poids de la lactose en évaporant le liquide alcoolique, traitant le résidu par l'éther avant de le dessécher à 100°, incinérant ce résidu pour en déduire le poids des sels minéraux. Ce dernier mode opératoire est assurément des plus faciles à pratiquer. Le lavage à l'éther a pour effet d'enlever une petite quantité de matière grasse.

Le filtre dépouillé par les lavages à l'alcool à 50 pour 100 des dernières traces de lactose, retient la caséine et l'albumine coagulées, et la plus grande partie de la matière grasse. Une faible portion de la matière grasse (la partie la plus liquide) est entrée en dissolution dans le liquide hydro-alcoolique qui a dissous la lactose.

Il s'agit maintenant d'enlever à ce filtre toute sa matière grasse; dans ce but, on le dessèche à l'étuve à eau bouillante sur un coussin de papier à filtrer parfaitement blanc, puis on le traite par l'éther ou le chloroforme, et bien préférablement et plus économiquement à chaud, par la benzoline pure

que l'on renouvelle tant qu'une nouvelle quantité de liquide laisse un résidu appréciable après son évaporation sur une lame de verre (1).

Finalement, le filtre ne retient plus que la caséine et l'albumine coagulées ; on le dessèche à l'étuve à eau bouillante à côté du filtre vide et de même poids tenu en réserve. La différence des poids des deux filtres secs, appréciée sur une balance de précision, indique le poids des matières albumineuses. Celles-ci retiennent des traces de sels (de phosphates terreux surtout) qu'on peut obtenir par l'incinération.

Par le calcul on rapporte les nombres obtenus à 1 kilogramme de lait brut.

130. *Dosage de la matière grasse* (beurre). — Le dosage de la matière grasse s'effectue comme s'il s'agissait du lait de vache, en opérant sur 10 à 20 grammes de lait. Le résidu de l'évaporation du lait de femme a une consistance cornée qui ne se prête guère à l'action directe de l'éther. Pour obvier à cet inconvénient, j'ajoute au lait environ la moitié de son poids de sulfate d'ammoniaque sec et pur, et je traite le résidu de son évaporation (dans une capsule plate) d'abord à froid, par de l'éther. Ce premier liquide décanté et filtré (s'il en est besoin) est éva-

(1) D'habitude j'emploie un vase de verre mince aux deux tiers rempli de benzoline, j'y plonge le filtre sec, et laisse le tout à l'étuve à une température voisine de l'ébullition. Je renouvelle trois fois la benzoline à chaud, enfin je lave le filtre à l'éther sec, à froid (*fig.* 25, 26).

poré dans un vase de verre mince et profond. Après quoi le résidu est broyé avec une baguette de verre arrondie au feu, en guise de pilon, et épuisé par plusieurs traitements par l'éther bouillant. Pour que l'épuisement se fasse bien et sans perte, on se sert d'un vase profond contenant assez d'éther pour que la capsule soit entièrement recouverte par l'éther, et qui puisse être chauffé. Les solutions éthérées sont évaporées, et le résidu desséché à 100° fait connaître le poids de la matière grasse. On pratique l'évaporation de l'éther dans un vase de Bohême en verre mince et profond (*fig.* 24) pour éviter que le beurre grimpe et finalement s'écoule partiellement le long de la paroi externe.

Quand on ne dispose que d'une très-petite quantité de lait, on peut dessécher celui-ci dans une capsule de platine large et mince, noter le poids de la capsule desséchée à 110°, épuiser ce résidu par la benzoline, à chaud, dessécher de nouveau la capsule à 110° et noter la perte de poids. Le résidu peut encore être utilisé pour le dosage des sels minéraux. Ce procédé n'est applicable qu'autant que le résidu est très-mince, et se laisse détacher de la capsule après un premier traitement.

131. *Laits de vaches de divers pays.* (Résultats rapportés au kilogramme.)

	MOYENNE de M. Poggiale (1).	MARSEILLE (2).	PARIS (3).	ÉCOSSE (4).	ALGER (5).	HOLLANDE (6).
Eau.............	862,80	878,03	872	870	853,85	839,72
Matières fixes....	137,20	121,97	128	130	146,15	160,28
Caséine..........	38	31,32	35,70	41	35,37	34,87
Albumine........	»	19,08	»	»	16,70	7,32
Beurre...........	43,80	30,10	33,80	40	43,54	68,46
Lactose..........	52,70	35,24	58,50	42,80	43,59	43,50
Sels minéraux....	2,70	6,13	»	6,20	6,65	6,14

(1) Le poids des matières extractives est compris dans celui de la lactose.

(2) Moyenne de 11 laits (Commaille, *Journal de pharmacie et de chimie*, 1869, t. X).

(3) Moyenne de 6 analyses du lait d'une vache de Paris ; ces analyses ont été faites en l'espace de cinq mois. Le poids des sels et des matières extractives est ajouté à celui de la lactose (Quevenne, *Mémoire sur le lait*, *Annales d'hygiène publique*, t. XXVI).

(4) Moyenne de 40 analyses du lait des vaches de Dublin, par M. Cameron (*Chemical News*, 1875, et *Archiv der Pharmacie*, 1875, p. 472).

(5) Moyenne d'analyses (Commaille, *Journal de pharmacie et de chimie*, 1869, t. X, 96). Au poids de l'albumine est ajouté celui des matières diverses.

(6) Gorup-Besanez, *Lehrbuch der physiologischen Chemie*, 2e édit., p. 401.

132. *Laits de vaches de divers pays.* (Résultats rapportés au litre.)

	Pays de Caux. NORMANDIE (1).	ANGLETERRE (2).	ANGLETERRE (3).	ANGLETERRE (4)
Eau................	910,55	900,9	884,3	898,8
Matières fixes.........	121,35	128,1	144,7	130,2
Caséine..............	18,45	41,6	51,6	47,5
Albumine.............	5,37	»	»	»
Beurre..............	38,40	31,6	41,2	33,1
Lactose..............	51,85	47,6	44,3	42,4
Sels minéraux.........	7,28	7,3	7,6	7,2
	1031,9	1029	1029	1029

133. *Lait de jument.* — Le lait de jument est très-alcalin ; il devient acide au bout de quelques jours et alors sa caséine se dépose en flocons très-fins. L'addition d'un acide ou de l'alcool donne un coagulum caséeux, mais un excès d'acide dissout le coagulum. La caséine du lait de jument débarrassée de la matière grasse et desséchée ressemble à la caséine du lait de femme, et non pas à celle du lait de vache, sans qu'il y ait identité. La caséine du lait de

(1) Moyenne d'un grand nombre d'analyses de M. E. Marchand.

(2) Vache de la campagne de Londres (Wanklyn, *Milk analysis*).

(3) Vache anglaise, nourrie à la ville (*ibid.*).

(4) Vache d'Alderney (*ibid.*).

jument et celle du lait de femme sont d'une digestion très-rapide, aussi ces deux laits peuvent-ils se suppléer (1-2).

Le lait de 14 juments analysé par M. Cameron (3), de Dublin, a donné 85 à 115 grammes de résidu solide par kilogramme ; la matière grasse a varié de 6 grammes à 21gr,2, la caséine de 14gr,6 à 24 grammes, le sucre de 56gr,7 à 68gr,7 et la matière minérale de 3gr,3 à 4gr,4 par kilogramme.

134. *Laits divers* (résultats rapportés au kilogramme).

	CHÈVRE (4).	BREBIS (5).	JUMENT (6).	TRUIE (7).
Eau.................	878,40	831,15	903,10	817,60
Matières fixes..........	121,60	168,85	96,90	182.40
Caséine..............	27,60	41,85	19,55	»
Albumines et diverses matières...........	6,50	19,09	»	61,80
Beurre..............	30,20	53,75	10,55	58,30
Lactose..............	57,30	44,94	62,83	53,35
Sels minéraux.........	»	9,22	3,97	8,95

(1) Virchow's *Archiv*. Bd. 65, Heft, 1.
(2) *Archiv der Pharmacie*, juin 1877, p. 565.
(3) *Chem. News*, t. XXI, p. 54, et *Year Book*, 1875.
(4) Quevenne, 2e Mémoire, p. 225.
(5) Commaille.
(6) Cameron, *Chemical News*, et *Archiv der Pharmacie*, 1875.
(7) Cameron, *ibid*.

134. Du lait d'une vache atteinte de typhus j'ai obtenu :

Matières organiques...........	189gr,04	200gr,93
Sels minéraux anhydres........	11 ,89	
Eau............................		799 ,07
		1000 ,00

Du lait de loutre m'a donné : 252gr,40 de matières fixes et 747gr,60 d'eau. Les matières fixes contenaient : 93gr,20 de beurre ou plutôt d'huile ; 3gr,47 de sels minéraux ; 153,73 de caséine et matières non azotées.

Je n'ai pas réussi à séparer la matière albumineuse (caséine ?) par l'acide acétique. Si l'occasion d'analyser un pareil lait se représente, j'emploierai l'alcool pour isoler la matière azotée et doser la lactose ou les éléments qui en tiennent lieu (129).

136. Colostrum. — Sur la fin de la grossesse, et dans les premiers jours qui suivent l'accouchement, le lait n'a pas ses qualités normales et prend le nom de colostrum. Ce liquide est visqueux, jaunâtre, plus dense que le lait (densité 1,040 à 1,060). Il diffère du lait par une moindre proportion de lactose et surtout par la présence de l'albumine, qu'on y rencontre en quantité assez considérable, aussi le colostrum est-il coagulable quand on le chauffe jusqu'à l'ébullition.

Au microscope, le colostrum laisse voir, à côté des globules de beurre, des leucocytes nombreux, qu'on appelle communément des globules de colostrum. Ces globules n'existent pas dans le lait normal, et ils disparaissent chez la femme vers le dixième jour après l'accouchement.

La caséine n'existe pas ou existe à peine dans le lait avant l'accouchement, elle est remplacée par de l'albumine, puis, au fur et à mesure que l'albumine disparaît, la caséine se montre en plus grande quantité.

Le lait de vache atteint de *cocotte* est un lait qui ressemble beaucoup au colostrum. Il s'épaissit quand on l'additionne d'ammoniaque. Ce lait n'est pas toujours directement coagulable par la chaleur seule (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1839, t. VIII, p. 380).

137. **Conservation du lait.** — Pour empêcher la coagulation spontanée du lait, on l'additionne fréquemment, en été surtout, d'une petite quantité de bicarbonate de soude, et même tout simplement de carbonate de soude neutre cristallisé dit *conservateur*. Ce lait devient d'une digestion assez pénible pour certaines personnes et produit souvent un effet laxatif que le lait pur ne détermine pas. Le lait pur inciméré dans une capsule de platine laisse une cendre qui ne fait pas effervescence avec les acides, ou qui tout au plus produit une très-minime effervescence. Le lait additionné de carbonate alcalin produit une effervescence très-marquée. Pour éviter toute erreur dans cette recherche, il faut d'abord verser quelques gouttes d'eau distillée sur le résidu de l'incinération, puis faire arriver doucement une goutte d'acide chlorhydrique sur les

bords de la capsule. Si l'on ne prenait pas la précaution de mouiller préalablement le résidu minéral, on serait exposé à prendre les bulles d'air interposées pour de l'acide carbonique. En opérant sur un poids de lait suffisant (100 grammes, par exemple), il serait possible de faire un essai alcalimétrique. Le poids des cendres du lait est d'ailleurs notablement augmenté quand cette addition de carbonate de soude a eu lieu.

En vue d'assurer sa conservation, on ajoute quelquefois au lait une petite quantité de borax (biborate de soude). Pour reconnaître ce sel, on incinère 20 grammes de lait sur la lampe à alcool, on ajoute au résidu un volume d'acide sulfurique à peu près égal, puis dix fois environ le poids d'alcool; on enflamme l'alcool, on agite le mélange avec une baguette de verre et mieux encore avec un fil de platine: la flamme se colore en vert si de l'acide borique a été mis en liberté.

Si le lait avait été additionné d'acide borique (1), on pourrait craindre que cet acide ne fût entraîné pendant l'évaporation du lait et que les cendres n'en retinssent plus qu'une faible partie. Il sera donc prudent, dans tous les cas où l'on voudra rechercher l'acide borique, d'évaporer le lait après l'avoir additionné de quelques gouttes de potasse ou de soude.

(1) En Suède, on vend l'acide borique sous le nom d'*aseptine* pour l'ajouter au lait et l'empêcher de tourner (*Archiv der Pharmacie*, avril, 1872).

Doit-on considérer comme une fraude l'addition au lait d'une minime quantité de carbonate de soude ou de borax? Évidemment non, bien que le fait me paraisse blâmable s'il n'est convenu à l'avance entre le fournisseur et le consommateur.

Certains cahiers de charge pour la fourniture du lait exigent que ce liquide devra en toutes saisons résister à une ébullition soutenue sans *tourner*, c'est-à-dire sans se coaguler. Or, il est évident que le lait d'une pureté parfaite est fort exposé à ce grave accident pendant l'été, surtout quand il est amené dans les grandes villes s'il a subi les secousses d'un long voyage et les variations brusques de l'état atmosphérique. Cette exigence n'oblige-t-elle pas les fournisseurs à user d'agents de conservation tels que le carbonate de soude et l'acide borique? Le transport du lait dans des caisses glacées est commercialement impossible. D'ailleurs l'addition d'une petite quantité de carbonate de soude n'est d'aucun profit pour le fournisseur; elle n'est donc pas une fraude, puisqu'il n'existe pratiquement que ce moyen et l'ébullition répétée du lait qui assurent sa conservation à l'air libre et sa vente à bas prix.

138. **Falsifications du lait de vache.** — Les deux plus importantes falsifications du lait sont l'écrémage et l'addition d'eau. Les autres falsifications sont excessivement rares, parce qu'il est extrêmement difficile d'ajouter au lait une substance non

dangereuse et à bon marché qui n'altère pas profondément ses qualités physiques les plus apparentes et sa saveur.

Il est désirable que le lait soit payé en raison du poids des matières fixes qu'il renferme. Ce mode d'appréciation ne peut guère être pratiqué que par les établissements, les hôpitaux, par exemple, qui consomment beaucoup de lait ; il engagerait peut-être quelques fournisseurs à surcharger le lait de glycose ou d'autres produits ; mais de telles surcharges auraient un caractère de fraude tellement évident qu'elles commanderaient une répression des plus sévères.

Du lait peut n'avoir subi aucune addition frauduleuse d'eau et n'être pas de bonne qualité, le poids de ses éléments fixes étant inférieur au poids que donne le lait de bonne qualité. La mauvaise nourriture donnée à des vaches malades ou mal soignées, à certaines époques de l'année, fournit parfois un lait assez affaibli pour le faire suspecter de fraude. Ce n'est qu'avec une grande circonspection que l'expert prononcera ce mot *fraude*, car la fraude doit être prouvée.

Les chimistes anglais avaient voulu d'abord fixer à 120 grammes le poids du résidu sec du lait commercial et considérer comme additionné d'eau ou privé de ses éléments fixes tout lait qui ne donnait pas ce poids. L'examen de nombreux échantillons de laits provenant de vaches d'Écosse les a conduits

à fixer désormais à 115 grammes le poids du résidu sec du lait du commerce et à considérer comme fraudé tout lait de qualité inférieure à ce titre.

M. Cameron (1) conclut de plusieurs milliers d'analyses du lait des vaches de la ville de Dublin que la proportion des matières fixes s'élève à 120 grammes par kilogramme de lait, tandis que le lait de la campagne n'en donne que 115 grammes.

Bien que je ne considère pas comme de bonne qualité le lait qui ne fournit par kilogramme que 115 grammes de matières fixes desséchées à 100° centigrades, je suis d'avis que l'on ne peut légitimement suspecter de fraude que le lait qui donne un poids de matières fixes inférieur à 115 grammes par kilogramme. Tout au moins ce lait pauvre est de qualité non marchande et ne doit pas être accepté par le consommateur. Si le dosage indique 100 grammes et à plus forte raison un poids moindre de matières fixes, la fraude est évidente.

L'addition au lait de vache d'une matière amylacée n'est pas toujours facilement décelée en ajoutant au lait bouilli, puis refroidi, une petite quantité d'une solution aqueuse d'iode obtenue à l'aide de l'iodure de potassium.

La coloration bleue de l'iodure d'amidon ne se manifeste qu'autant que l'on emploie une assez forte dose de ce réactif, car la matière azotée du

(1) *Year-Book*, 1875, 136.

lait (et par conséquent celle du beurre) jouit de la propriété de se combiner avec l'iode; ce n'est qu'après que la substance protéique est saturée d'iode que la solution iodée agit sur la substance amylacée.

La présence du sucre de fécule serait mise en évidence dans le petit-lait; celui-ci, évaporé à une douce température, céderait à l'alcool à 80° la glycose, tandis que la lactose resterait presque totalement indissoute. La saveur du résidu alcoolique, sa fermentation facile, la faculté de se combiner au chlorure de sodium feraient bientôt reconnaître la glycose.

Les émulsions animales ou végétales (falsifications des plus improbables) introduiraient dans le lait des fragments de tissus dont le microscope ferait reconnaître l'origine.

CHAPITRE VI

LIQUIDES SÉREUX ET SÉROÏDES.

139. Sous les noms de *liquides séreux*, de *sérosités*, on a souvent confondu des liquides très-différents par la nature et par les proportions de leurs éléments constitutifs. On peut faire de ces liquides deux groupes principaux :

1° Les *liquides séreux* ou *sérosités* proprement dites, qui ont la plus grande ressemblance avec le sérum ou le plasma du sang, au point que, dans beaucoup de cas, il est impossible de les en distinguer. Les liquides pathologiques de la plèvre, de la cavité péritonéale, de la tunique vaginale, le liquide des collections du tissu cellulaire sous-cutané à la suite des contusions, l'hydarthrose du genou, l'hygroma sont les principaux types de ce groupe. Il faut y ranger aussi un grand nombre de liquides des kystes ovariques.

2° Les *liquides séroïdes;* le liquide céphalo-rachidien, le contenu des kystes hydatiques, l'hydrocèle enkystée du cordon et de l'épididyme, l'humeur aqueuse de l'œil, etc., sont des types de cette classe. Ces liquides diffèrent plus entre eux par leur compo-

sition que ceux du premier groupe; la présence d'un élément anatomique particulier suffit parfois à les caractériser nettement (échinocoques, spermatozoïdes); ils sont incolores ou légèrement laiteux, sans fibrine, ordinairement sans albumine ou n'en renfermant que des traces; en un mot, leur composition s'éloigne beaucoup de celle du sérum sanguin.

140. Les liquides séreux. — Les éléments qui les constituent sont ceux du plasma ou du sérum sanguin. Dans l'état de santé, ces liquides n'existent que dans des proportions fort petites, ce n'est guère que dans des cas pathologiques qu'ils constituent des masses un peu considérables. Leur composition varie avec les causes qui leur donnent naissance. Ces liquides sont faiblement alcalins au papier de tournesol; très-légèrement acidifiés par l'acide acétique, ils deviennent complétement coagulables par la chaleur; sur 500 liquides séreux un seul s'est montré avec une réaction franchement acide; il ne se coagulait pas par l'ébullition; j'en ferai une description particulière.

La chaleur, l'acide acétique, l'alcool, le sulfate de magnésie se comportent vis-à-vis des liquides séreux comme avec le sérum du sang.

Ils ont une teinte jaune plus ou moins marquée, jamais ils ne sont incolores; cette matière jaune existe en très-minime proportion. Dans quelques cas, j'ai observé qu'elle verdissait au contact de

l'acide azotique, ce qui me fait croire que cette matière jaune est d'origine hépatique, mais je n'ose affirmer qu'il en soit toujours de même. On en rencontre de colorés en rouge ou en brun par du sang; d'autres renferment du pigment biliaire, ils sont jaunes, orangés ou verts, mais ce ne sont là que des cas exceptionnels et sous la dépendance d'états pathologiques particuliers.

Dans tous les liquides séreux on trouve à peu près 8 grammes de sels minéraux anhydres par kilogramme de liquide; les deux tiers de ce chiffre appartiennent au chlorure de sodium, les phosphates et les carbonates alcalins forment la plus grande partie des autres éléments minéraux.

On peut donc considérer ces divers liquides comme des solutions salines d'une richesse à peu près constante chez les divers individus, dans lesquelles sont dissoutes des matières albumineuses de la même nature que celles du plasma sanguin, dans des proportions variables dans des limites très-étendues d'une cavité séreuse à une autre et pour une même cavité.

La plupart des liquides séreux et surtout des liquides séroïdes contiennent un bicarbonate alcalin dont la présence est facile à manifester. Il suffit, en effet, d'évaporer sur une large surface, à la température ordinaire, le liquide récemment extrait, bien exempt de carbonate d'ammoniaque et de toute trace de putréfaction, et de le chauffer pen-

dant quelques instants pour qu'il s'en dégage de nombreuses bulles d'acide carbonique. L'addition de l'acide acétique au liquide chaud rend ce dégagement de gaz parfois très-tumultueux.

C'est à tort que l'on attribue le carbonate alcalin de la cendre des liquides séreux à la décomposition de sels alcalins à acides organiques; ceux-ci ne constituent qu'une très-faible fraction de la masse totale.

Les liquides séreux non putrides ne contiennent pas de carbonate d'ammoniaque; on peut les faire bouillir dans un matras à long col ou dans un simple tube de verre sans que la vapeur qui s'en dégage bleuisse le papier de tournesol rougi engagé dans la tubulure, ni donne des vapeurs blanches au contact d'une baguette de verre plongée dans l'acide chlorhydrique.

Chez un individu bien constitué, le liquide de la pleurésie aiguë et récente représente au plus haut degré le plasma sanguin : c'est le sang moins ses globules. Le liquide de l'hydrocèle de la tunique vaginale représente mieux le sérum sanguin, car il ne donne qu'assez rarement de la fibrine spontanément coagulable. Je vais dire quelques mots des éléments qui n'existent dans les liquides séreux qu'en petites proportions.

141. *Éléments qui n'existent qu'en petites quantités.* — Dans la plupart des liquides séreux, les matières autres que les sels et les substances al-

bumineuses forment à peine 1 à quelques millièmes, aussi sont-elles fort mal connues, et les mots *matière mucoso-sucrée*, *matière animalisée*, *extractif animal*, *corps muqueux* qu'on leur applique, ne représentent aucun principe rigoureusement défini. Ces matières mal connues sont souvent azotées et la plupart d'entre elles se dissolvent dans l'alcool; elles paraissent provenir de la dissolution lente des épithéliums, des hématies, des leucocytes, etc., que l'on rencontre si fréquemment et en quantité très-variable dans la plupart de ces liquides. En général, ces substances mal définies abondent dans les liquides anciennement épanchés.

Quand on a coagulé les substances albumineuses par la chaleur après une acidulation suffisante, l'alcool versé en très-grande proportion dans le liquide filtré donne un dépôt qui provient surtout des matières azotées (épithéliums, leucocytes), dissoutes et non coagulables par la chaleur.

Je n'ai jamais rencontré de *cholestérine* dans les liquides de la cavité pleurale. La cholestérine ne se montre que dans les liquides anciens, aussi son absence dans les liquides pleurétiques n'a rien de surprenant.

Les kystes de l'ovaire, l'hydrocèle de la tunique vaginale contiennent souvent quelques milligrammes de cholestérine par kilogramme; la quantité s'élève à quelques décigrammes et au delà une fois sur quinze ponctions environ. J'ai obtenu jusqu'à

$4^{gr},64$ de cholestérine d'un kilogramme de liquide d'hydrocèle, et seulement jusqu'à 3 décigrammes par kilogramme de liquide ovarique.

Les matières grasses existent également rarement en quantité notable dans les liquides séreux ; j'en décrirai quelques cas (liquides ascitiques). On doit veiller à ne pas faire entrer en ligne de compte l'huile qui a servi à graisser le trocart et que l'on observe à la surface du liquide après quelques heures de repos.

On fait quelquefois figurer le *sucre* comme un élément des sérosités ; il m'a été constamment impossible d'en isoler même quelques centigrammes. Pour en affirmer l'existence, on s'est trop facilement contenté d'un essai avec la liqueur de Fehling souvent mal préparée et non moins mal employée, comme si l'apparition de quelques traces d'oxyde rouge cuivreux caractérisait uniquement la glycose, alors que tant d'agents réducteurs produisent le même effet. Tel liquide séreux débarrassé de la presque totalité de ses matières albumineuses par une légère addition d'acide acétique et l'ébullition et redevenu limpide après filtration, ne réduisait à aucun degré, même au bout de deux jours, la liqueur de Fehling, bien que j'en eusse employé un volume considérable. Ce même liquide séreux, desséché dans une étuve, repris par l'alcool, et l'*extrait alcoolique* redissous dans l'eau, donnait une réduction sensible de la liqueur de Fehling, bien

qu'aucun moyen n'eût permis d'en extraire la plus petite parcelle de sucre en nature. L'évaporation du liquide avait donc produit une altération suffisante des éléments dissous pour rendre manifeste leur action réductrice sur la liqueur de Fehling.

Dans quelques cas, j'ai enlevé les matières organiques par une addition de 4 volumes d'alcool. Le liquide filtré, concentré en consistance sirupeuse, repris par l'eau, ne réduisait pas la liqueur de Fehling, ou ne donnait que des traces de réduction après un long temps.

142. *Dosage des matières fixes des liquides séreux.* — On évapore 10 à 15 grammes (ce poids est très-suffisant dans le plus grand nombre des cas) du liquide séreux dans une capsule de platine à fond plat (*fig.* 1) qu'on laisse dans l'étuve à eau bouillante (*fig.* 2) tant que son poids ne diminue plus. On note ce poids, puis on incinère le résidu; on défalque le poids de la capsule vide du poids de la capsule et des sels.

Si l'on a en vue les substances autres que les sels et les matières albumineuses, on traite le résidu de l'évaporation par l'alcool, l'éther, le chloroforme; on opère sur un poids de matière brute aussi considérable que possible.

143. Des liquides épanchés dans la cavité pleurale. — I. **Pleurésie aiguë** (1). — Les liquides épanchés dans la

(1) Lire sur ce sujet : *Archives générales de médecine*, juin et juillet 1872, et février 1875.

plèvre sont alcalins au papier de tournesol, ils ont ordinairement une couleur jaune, tantôt faible, tantôt très-marquée; assez souvent aussi ils sont dichroïques, ils paraissent jaunes par transmission et verts si on les regarde par réflexion. Les liquides purulents ont des caractères particuliers; ils seront décrits à part.

Quelques liquides contiennent du sang; ordinairement ce sang n'existe qu'en très-minime quantité, il provient de la rupture de quelques vaisseaux par le fait même de la ponction. Dans d'autres cas, le sang a été spontanément épanché dans la plèvre, et colore le liquide en rouge ou en brun plus ou moins noirâtre, suivant qu'il a séjourné un temps court ou un long temps dans la cavité thoracique.

La matière jaune ou jaune verdâtre, que l'on y rencontre parfois d'une façon très-marquée, a quelque analogie avec les matières colorantes de la bile.

Les liquides retirés de la plèvre sont coagulables par la chaleur seule, parfois incomplétement, ce qui arrive quand le liquide est très-alcalin; dans ce cas, il suffit d'acidifier légèrement par quelques gouttes d'acide acétique pour rendre le liquide complétement coagulable.

L'acide tannique, l'acide azotique, l'alcool, la solution d'acide phénique précipitent les matières albumineuses des liquides pleurétiques.

La plupart des liquides de la cavité thoracique se prennent spontanément en une masse transparente qui a l'aspect d'une gelée. Cette coagulation de la fibrine a lieu comme dans le sang tiré hors de ses vaisseaux. Cette fibrine ne diffère pas de celle du sang. Ce coagulum spontané se forme assez rapidement; quand la fibrine est abondante, et par conséquent le coagulum ferme, la masse solidifiée est difficilement divisée avec une baguette de verre. En présence de cette résistance, on serait tenté de croire que la substance coagulée est d'un poids considérable et que toute la masse de matière organique s'est solidifiée, tandis que le plus ordinairement la substance coagulante, la fibrine, n'atteint pas le poids d'un gramme par kilogramme de liquide, c'est-à-dire qu'elle forme à peine les deux cin-

quièmes du poids de la fibrine d'un même poids de plasma sanguin.

Certains liquides pleurétiques contiennent, au moment même de la ponction, des filaments ou des flocons fibrineux tout formés, qui gênent leur sortie par la canule du trocart. On observe d'autant plus rarement ces flocons fibrineux que l'on opère avec un trocart d'un plus petit diamètre. Aussi les ponctions faites avec un trocart capillaire n'en donnent presque jamais.

Dans un grand nombre de cas, la fibrine est à peu près complétement déposée au bout de douze heures, mais il serait fort imprudent, pour en doser la quantité, d'arrêter l'opération à ce moment. En effet, quand on a rassemblé la fibrine par un battage à l'aide d'une baguette de verre, et que l'on a recueilli sur *un tissu de soie* la fibrine déposée dans les douze premières heures, par exemple, si l'on a eu le soin de conserver le liquide clair, limpide, on s'aperçoit que la fibrine continue de s'en séparer, et elle détermine de nouveau la coagulation de la masse entière du liquide, ou tout au moins lui donne une consistance de gelée plus ou moins fluide. On peut répéter cette séparation de la fibrine toutes les douze heures, pendant deux jours et plus, mais ordinairement la quantité recueillie après la vingt-quatrième heure est d'un poids très-faible.

Sur 92 liquides de pleurésie aiguë, j'ai constaté neuf fois plus d'un gramme de fibrine (maximum 1gr,58 par kilogramme de liquide, et vingt fois plus de 50 centigrammes.

50 liquides de pleurésie aiguë (hommes) ont donné une moyenne de 0gr,358 de fibrine ; 10 liquides de pleurésie aiguë (femmes) ont donné une moyenne de 0gr,341 de fibrine. Dans 31 autres cas (hommes et femmes), cette moyenne s'est élevée à 0gr,423.

Comme tous les autres liquides séreux, les liquides pleurétiques sont complétement dépouillés des matières albumineuses qu'ils contiennent quand on les additionne de quatre volumes d'alcool à 90° ; tantôt le précipité se redissout presque complétement lorsqu'on le met au contact de l'eau distillée, tantôt il ne se redissout presque pas.

La redissolution dans l'eau distillée du précipité produit par l'alcool est à peu près complète quand le liquide provient d'un épanchement ancien, autrement dit d'un liquide qui a longtemps séjourné dans la cavité thoracique, tandis qu'il reste une beaucoup plus grande proportion de matière indissoute quand l'epanchement est de date récente. Ce resultat pratique s'applique à tous les liquides séreux de l'économie : c'est le liquide de l'hydrocèle qui donne au plus haut degré la démonstration de ce qui précède. Les liquides pleurétiques sont rarement assez anciens pour que la redissolution dans l'eau du précipité formé dans leur masse par l'alcool se fasse absolument sans résidu, mais parfois le résidu indissous est presque insignifiant, et en partie constitué par les phosphates terreux.

Quand un liquide de pleurésie aiguë s'est formé rapidement et qu'il a été extrait de la cavité thoracique très-peu de temps après sa formation, si on le dessèche à 100° il ne se colore pas en brun et le résidu fragile et transparent reste d'un jaune clair, bien qu'il soit maintenu à la température de 100° plusieurs heures au delà du temps nécessaire à sa parfaite dessiccation. Mais si le liquide a séjourné une ou deux semaines et plus dans la cavité thoracique, il brunit à des degrés divers quand on le dessèche à 100°.

On rencontre des liquides séreux (pleurétique, liquide de la tunique vaginale, de la cavité péritonéale) sans fibrine ou pauvres en fibrine, de consistance d'huile, d'une couleur généralement un peu brune, poisseux, collants aux doigts, non filants, car ils coulent goutte à goutte. Ces liquides proviennent d'un épanchement ancien; c'est la fibrine du plasma épanché qui s'est d'abord séparée dans la cavité séreuse comme elle se serait séparée en dehors de cette cavité si le liquide en avait été extrait à une époque rapprochée de sa formation. Quand je rencontre un liquide qui offre cette viscosité particulière, après l'avoir conservé vingt-quatre heures pour en obtenir la fibrine ordinaire, ou tout au moins pour constater régulièrement son absence, j'ajoute à ce liquide un cinquième à un quart au plus de son poids d'alcool à 90 pour 100, et j'abandonne

le mélange au repos pendant un ou deux jours. Il vient peu à peu se réunir à la surface du liquide une matière coagulée, souvent douée d'une élasticité aussi marquée que celle de la fibrine coagulable du plasma, comme celle-ci insoluble dans l'eau et facilement soluble dans une solution d'azotate de potasse à 6 pour 100.

Parfois l'élasticité de cette fibrine et son aspect filamenteux sont celles de la fibrine ordinaire et il ne reste pas de doute sur l'identité des deux matières; mais, dans un grand nombre de cas, cette matière est molle, elle se divise entre les doigts, enfin elle a perdu toute son élasticité. La fibrine du plasma, redissoute dans le liquide séreux, passe donc par une série lente de transformations qui lui font perdre peu à peu ses qualités physiques si caractéristiques; filamenteuse et élastique dans les liquides récents, elle devient molle et dépourvue de toute élasticité dans les liquides épanchés depuis plusieurs semaines.

L'action que l'acide acétique exerce sur les liquides pleurétiques n'a rien qui leur soit particulier; j'ai observé les mêmes phénomènes en opérant sur les liquides de l'ascite et de l'hydrocèle.

Toutes les fois que l'on ajoute à un liquide séreux qui rend *au moins* 45 grammes de résidu sec par kilogramme, un quart de son volume d'acide acétique du commerce, peu à peu ce liquide se prend en une gelée d'autant plus consistante que la proportion des matières albumineuses est plus élevée. Au bout d'un jour, cet effet est déjà très-sensible, et il est complet au bout de deux ou trois jours. Avec un liquide qui rend 60 grammes de résidu sec par kilogramme, la coagulation est bien plus rapide et le coagulum plus ferme.

Quand le liquide contient 40 grammes seulement de matières solides par kilogramme, c'est à peine si, au bout de huit jours, ce liquide s'est un peu épaissi par l'addition d'un quart de son volume d'acide acétique du commerce. Au-dessous de 40 grammes, la consistance n'est plus sensiblement modifiée.

Cette coagulation n'est pas une propriété particulière aux liquides pleurétiques : le sérum du sang humain subit la même métamorphose, et tous les liquides albumineux pathologiques donnent le même résultat quand ils sont assez riches en matières albumineuses.

Les liquides pleurétiques filtrés ne sont pas troublés par l'acide acétique (1/10 du volume), ou deviennent à peine louches, sans dépôt, quand ils ne contiennent pas de pus, c'est-à-dire quand le liquide brut, abandonné à un repos suffisamment prolongé dans un verre conique, ne laisse pas déposer de leucocytes. Cette remarque s'applique également au sérum du sang.

Comme le sérum du sang, les liquides pleurétiques sont partiellement précipitables quand on les sature de sulfate de magnésie cristallisé. On obtient ainsi l'*hydropisine* de Gannal, ou *fibrine dissoute* de Denis (de Commercy), § 51.

Il faut que le liquide pleurétique soit *saturé* de sulfate de magnésie, si l'on veut obtenir *tout* l'élément albumineux précipitable par ce réactif, et l'on est certain de cette saturation, si quelques cristaux de sulfate de magnésie apparaissent au sein de la masse.

Quand le liquide pleurétique contient un peu de sang, le précipité produit par le sulfate de magnésie est plus ou moins rosé, suivant la proportion des globules rouges. Pour l'obtenir parfaitement blanc, comme aussi pour purifier celui que l'on obtient avec les liquides non sanguinolents, il faut redissoudre ce précipité dans une petite quantité d'eau distillée, filtrer cette solution, y verser cinq à six fois son volume d'une solution de sulfate de magnésie saturée à une température voisine de 40°, recueillir le précipité sur un filtre de papier blanc et le laver avec une solution de sulfate de magnésie saturée à la température ordinaire. Ce filtre, enveloppé et serré à plusieurs reprises dans des feuilles de papier à filtrer, cède à ce papier la plus grande partie du sulfate de magnésie qui l'imprègne, et la *fibrine dissoute* ainsi préparée est d'une blancheur parfaite, presque exempte de sel magnésien et très-facile à dissoudre dans l'eau distillée.

En solution dans l'eau, cette fibrine dissoute est précipitée par l'alcool concentré, et ce précipité alcoolique ne se redissout pas dans l'eau quand il a eu le contact d'une quantité d'alcool suffisamment grande. Au contraire, le liquide séreux, saturé de sulfate de magnésie, dont la fibrine dissoute a été séparée par le filtre, est précipitable par l'alcool (le précipité contient le sulfate de magnésie et la matière albumineuse), mais le précipité se redissout complétement dans l'eau distillée.

Le liquide que l'on extrait de la cavité thoracique dans les cas de pleurésie aiguë ne peut être distingué du plasma du sang autrement que par les proportions de leurs éléments.

Comme le plasma du sang, le liquide de la pleurésie aiguë franche se prend spontanément en masse et donne de la fibrine par le battage ; il n'est pas coagulé quand on le reçoit dans une solution saturée de sulfate de soude, il est précipité par le sulfate de magnésie, par l'alcool, et les précipités ont les qualités de ceux que l'on obtient dans les mêmes conditions avec le plasma sanguin. Le liquide de la pleurésie aiguë défibriné est identique avec le sérum du sang, mais plus pauvre que lui en matières albumineuses. Aussi, quand le sulfate de magnésie a séparé des liquides pleurétiques défibrinés la fibrine dissoute, le liquide albumineux saturé par le sulfate de magnésie a toutes les qualités de la sérine de Denis dans les mêmes conditions.

50 liquides de pleurésie aiguë (hommes) ont donné un poids moyen d'éléments solides égal à 63gr,95 par kilogramme. 12 liquides recueillis sur des femmes ont donné un résidu moyen de 64gr,36. Dans 31 autres cas (hommes et femmes), le poids moyen du résidu s'est élévé à 65 grammes.

Conclusions cliniques. — Tout liquide pleural pour lequel le densimètre indique une densité supérieure à 1,018, à la température de 15°, et qui se prend peu à peu en une masse plus ou moins consistante, appartient à une pleurésie aiguë franche qui guérit d'autant plus rapidement que le coagulum est plus ferme.

Tout liquide pleural pour lequel le densimètre indique une densité inférieure à 1,015, à la température de 15°, indique que l'épanchement est sous la dépendance d'un obstacle à la circulation du sang dans le cœur ou dans les gros vaisseaux. Il y a hydrothorax. Le pronostic dépend ici de la lésion primitive, plus grave ordinairement que l'épanchement lui-même.

Toutes les fois que le poids du résidu sec n'a pas atteint 50 grammes par kilogramme de liquide (moyenne, 30gr,1), il y a obstacle à la circulation du sang dans le cœur ou les gros vaisseaux, et l'épanchement est dû à cet obstacle.

Quand le poids du résidu sec laissé par l'évaporation de 1 kilogramme de liquide dépasse 50 grammes et que ce liquide se prend en une masse plus ou moins consistante après l'opération, on a affaire à une pleurésie aiguë franche. Le malade se rétablit d'autant plus rapidement que la proportion de fibrine est plus élevée, et par conséquent le caillot plus consistant. Quand la proportion de fibrine est très-élevée, une seule ponction peut amener la guérison ; mais il ne faudrait pas non plus conclure d'une façon absolue que la proportion très-faible de la fibrine fût nécessairement d'un pronostic fâcheux. Voici pourquoi : quand un épanchement pleurétique s'est formé très-lentement (parfois à l'insu du malade) ou que la ponction n'a eu lieu que dix ou quinze jours, par exemple, après que la collection liquide s'est complétée, il peut arriver que la fibrine ait cessé d'être dissoute, et qu'elle se soit séparée dans la cavité thoracique comme à l'air libre.

Dans ces conditions, la ponction pratiquée avec un trocart capillaire, telle qu'on la pratique aujourd'hui, ne donnera pas un écoulement aux flocons fibrineux, souvent considérables, qui résultent de cette séparation. Il peut donc arriver que le liquide sorti de la cavité thoracique ne dépose plus de fibrine. Les fausses membranes flottantes ou adhérentes que l'on rencontre à l'autopsie des sujets morts de pleurésie ont pour origine cette séparation de la fibrine du plasma épanché.

Si l'état du malade réclame plusieurs ponctions succes-

sives, à chaque ponction la proportion de fibrine va en augmentant si la maladie tend vers la guérison. Au contraire, la fibrine reste toujours en très-petite quantité ou nulle si la maladie tend à s'aggraver.

Un signe non moins important à prendre en considération est le poids des matières sèches dissoutes dans 1 kilogramme de liquide. Plus ce poids est élevé, plus les chances de guérison sont grandes.

Quand le poids des matières solides est inférieur au poids moyen (64 grammes, environ) et surtout à 60 gr., ou que le chiffre de la fibrine est faible, il y a de grandes chances pour que le liquide se reproduise, à plus forte raison quand ces deux conditions sont réunies. Un liquide pauvre en éléments solides, organiques et minéraux, est toujours d'un pronostic peu favorable, car les chances de sa reproduction sont considérablement augmentées. Dans quelques cas, malgré la reproduction partielle du liquide, une nouvelle ponction a pu être évitée au moyen de révulsifs énergiques (larges vésicatoires, coton iodé, purgatifs).

La présence d'une petite quantité de sang, suffisante pour communiquer une teinte rouge très-marquée au liquide pleural, n'est pas un obstacle sérieux à la guérison. Quelques heures de repos suffisent ordinairement pour que les globules rouges se déposent complétement au fond du liquide, entraînés par la fibrine.

La présence des leucocytes dans une proportion qui devient sensible à l'œil nu, après quelques heures de repos, exclut la présence de la fibrine élastique. Dans ces cas, le liquide se reproduit presque toujours ; parfois le malade meurt après une seule ponction. Mais une très-faible proportion de leucocytes ne saurait conduire à un pronostic absolument fâcheux.

II. **Hydrothorax.** — Toutes les causes qui gênent la circulation du sang dans le cœur, les gros vaisseaux et le poumon ou amènent le refoulement du diaphragme peuvent déterminer un épanchement séreux dans la cavité pleurale. Les affections organiques du cœur en sont l'origine la plus fréquente. Sur 31 liquides que j'ai examinés,

22 provenaient de douze individus atteints d'affections cardiaques; les 9 autres cas avaient pour causes déterminantes un kyste ovarique, une pneumonie, une tumeur rénale, une cirrhose, des tubercules des poumons, un profond état de cachexie.

Le poids du liquide extrait à chacune des ponctions, dans les cas d'affections cardiaques, a varié de 230 à 2,630 grammes (moyenne = 1389 grammes). Ce chiffre représente aussi à peu près la moyenne du poids du liquide dans les autres cas.

Les liquides de l'hydrothorax renferment les mêmes éléments que ceux de la pleurésie aiguë. Comme ces derniers, ils donnent de la fibrine (0^{gr},469 poids maximum constaté sur 31 liquides), mais, dans quelques cas, ils n'en déposent pas (moyenne 0^{gr},18).

Le poids du résidu sec laissé par un kilogramme de ces liquides n'a jamais atteint 50 grammes (maximum = 49 gr., minimum = 25 gr., moyenne environ 31 gr.), ce qui les distingue nettement des liquides de la pleurésie franche, lesquels donnent toujours un poids de résidu sec supérieur à 50 grammes par kilogramme. La densité des liquides d'hydrothorax ne dépasse pas 1,015 à la température de 15°.

L'absence de la fibrine dans les liquides pleurétiques non purulents est presque toujours l'indice d'un état général grave, déterminé par la présence de tubercules ou de quelque autre produit hétérologue.

En résumé, les liquides d'hydrothorax peuvent être représentés par le liquide de la pleurésie aiguë, plus de l'eau. Plus le poids des matières fixes et celui de la fibrine s'abaissent, plus le malade approche du terme fatal. Aucun des 19 malades que j'ai eus sous les yeux n'a guéri.

144. III. **Liquides purulents. Pleurésie suppurée.** — Soit dès le début, soit à la suite de ponctions répétées, les liquides épanchés dans la cavité pleurale deviennent purulents. La proportion des leucocytes peut être très-faible, au point qu'après douze heures de repos, la couche rassemblée au fond du vase est à peine visible à l'œil nu; mais, dans d'autres cas, assez communs du reste, les leuco-

cytes sont tellement abondants que le liquide a l'aspect d'une purée blanchâtre, grisâtre ou verdâtre, souvent d'une grande fétidité.

Le liquide pleurétique suppuré ne renferme jamais de fibrine élastique. Aux autres éléments du liquide de la pleurésie aiguë ou de l'hydrothorax viennent s'ajouter les éléments particuliers au pus. Aussi tous les liquides purulents filtrés sont précipitables à des degrés divers par l'acide acétique.

Dès qu'un liquide purulent a subi la fermentation putride, il s'épaissit ; l'ammoniaque, produit de cette putréfaction, agit sur les globules et les convertit en une masse plus ou moins visqueuse ou filante. Il se dégage parfois de ces liquides fétides une odeur sulfurée due probablement à du sulfhydrate d'ammoniaque ; aussi ces liquides noircissent-ils les bassins de laiton dans lesquels on les reçoit, en produisant une couche de sulfure de cuivre.

Il semble tout d'abord facile d'apprécier la proportion des leucocytes en les recueillant sur un filtre de papier blanc, puisque ces globules ne traversent pas le filtre comme le font les globules rouges du sang. Mais la pratique démontre bientôt que ce procédé ne peut conduire au but cherché, parce que les liquides purulents, surtout s'ils sont fétides et ammoniacaux, ne filtrent qu'avec une extrême lenteur et qu'il est impossible de laver le résidu de globules imprégnés de sérum sans en altérer profondément les qualités.

Voici un mode de dosage indirect qui me donne des résultats très-comparables : j'agite le liquide purulent pour le rendre bien homogène ; j'en dessèche quelques grammes dans une capsule de platine à l'étuve à eau bouillante, ce qui me fait connaître le poids du résidu sec pour un kilogramme de liquide brut. D'autre part, j'ai filtré une partie du liquide purulent, et dosé de la même façon le poids du résidu sec fourni par un kilogramme de liquide filtré. La comparaison de ces deux poids indique le poids des éléments organiques en suspension dans le liquide, et dont les leucocytes forment la masse principale.

145. *Conclusions cliniques.* — Quand une pleurésie sup-

purée nécessite plusieurs ponctions, le poids des matières dissoutes contenues dans 1 kilogramme de liquide va en s'abaissant de plus en plus jusqu'au moment fatal. Au contraire, ce poids se maintient dans des chiffres élevés si le malade guérit.

34 *liquides bruts* provenant de huit malades atteints de pleurésie suppurée suivie de décès ont donné, en moyenne, 68gr,48 de résidu sec par kilogramme de liquide brut. Maximum = 94gr,73 ; minimum = 27gr,6.

26 *liquides filtrés*, provenant de malades atteints de pleurésie suppurée suivie de décès ont donné en moyenne 49gr,63 de résidu sec par kilogramme. Maximum = 68gr,8 ; minimum = 22 grammes.

Dans les 4 cas de guérison, le poids moyen des matières solides contenues dans 1 kilogramme de *liquide filtré* s'élevait à 63gr,11. Maximum = 68gr,23 ; minimum 54gr,6. Le poids moyen du résidu laissé par 1 kilogramme de *liquide brut* = 80gr,48. Maximum = 98gr63 ; minimum = 66gr,1.

Dans les cas de pleurésie suppurée suivie de décès, le poids moyen des matières solides contenues dans 1 kilogramme de liquide filtré = 37gr,41. Maximum = 58gr,6 ; minimum = 29gr,10.

En faisant porter mes observations sur 70 liquides, j'arrive à constater qu'*au-dessous de 60 grammes de matières solides desséchées à 100° centigrades par kilogramme de liquide filtré, le cas est des plus graves, tandis qu'il reste encore de grandes chances de guérison au-dessus de ce chiffre.* Plus le poids des éléments fixes s'abaisse au-dessous de 60 grammes par kilogramme de liqueur filtrée, plus le malade court rapidement à sa fin.

Malgré un poids de leucocytes très-notable, si le poids des matières solides du liquide filtré reste supérieur à 63 grammes, le pronostic est loin d'être désespéré.

146. **Liquide de l'hydrocèle de la tunique vaginale.** — Les éléments des liquides de la tunique vaginale sont exactement ceux du sérum du sang ; mais, dans la moitié des cas environ, le poids des éléments solides dissous dans ces liquides dépasse le poids qu'en aurait donné un volume

égal de sérum sanguin. Ce n'est que dans un petit nombre de ces liquides que l'on trouve du plasma tout formé, qui leur donne, peu après leur extraction, une consistance de gelée plus ou moins ferme, absolument semblable par sa composition à celle des liquides de la pleurésie aiguë.

Ils sont donc principalement formés par de la sérine et par de la fibrine dissoute. Ils sont tous alcalins ; ils ont tous une teinte jaune plus ou moins marquée ; aucun n'est incolore. A la suite d'un épanchement sanguin, quelques-uns sont rosés ou rouges si l'épanchement sanguin est récent, brun ou de couleur café noir ou suie, dans les cas où le sang épanché a subi une lente transformation.

J'ai observé quelques liquides ictériques. En général, les liquides de l'hydrocèle de la tunique vaginale sont limpides et d'une fluidité remarquable, même s'ils sont deux fois plus riches en éléments albumineux que le sérum sanguin ; ils filtrent très-aisément à travers le papier. Leur grande fluidité tient à l'absence de la fibrine dans presque tous ces liquides pendant toute la durée de l'épanchement.

Je n'ai rencontré de plasma tout formé que dans un vingtième des cas. La proportion de la fibrine n'a pas dépassé 32 centigrammes par kilogramme. Une proportion élevée de fibrine me paraît très-favorable à la guérison.

La cholestérine se montre plus souvent ; tout récemment j'ai pu extraire 4gr,64 de cholestérine pure par kilogramme. Mais 46 liquides précédemment examinés ne m'avaient donné que deux fois de la fibrine (0gr,9 et 1 gramme par kilogramme).

Quand un liquide d'hydrocèle de la tunique vaginale est de formation récente, le précipité albumineux que l'on en sépare en l'additionnant d'environ cinq fois son volume d'alcool, n'est pas entièrement soluble dans l'eau distillée. Si l'on opère sur un liquide anciennement épanché, ce précipité albumineux est, au contraire, complétement soluble ; il ne reste que des traces de matières minérales et organiques en suspension.

Les matières minérales sont les mêmes que celles du sérum du sang ; toujours le liquide est alcalin et contient

une petite quantité de bicarbonate alcalin. Le chlorure de sodium forme environ les deux tiers du poids total des sels anhydres.

En comparant la richesse en matières solides desséchées à 100° centigrades de 43 liquides, j'ai constaté que :

4 de ces liquides contenaient	moins de	50	grammes
3	—	plus de 100	—
36	—	de 50 à 80	—

de matières fixes desséchées à 100° centigrades par kilogramme.

La proportion de l'eau varie donc dans le liquide de la tunique vaginale de 967 à 874 grammes par kilogramme. Le liquide peut donc être deux fois moins chargé, comme aussi deux fois plus riche en matières albumineuses qu'un poids égal de sérum sanguin (1).

147. Une seconde série d'observations (25 cas) m'a donné les résultats suivants :

Sur 26 liquides, 4 contenaient moins de 50 grammes et 21 contenaient de 50 à 100 grammes, 1 seul contenait plus de 100 grammes de matières fixes desséchées à 100° par kilogramme.

Dans cette nouvelle série la fibrine a pu être dosée trois fois; elle était nulle ou à peu près nulle dans les autres cas. Quant à la cholestérine, elle a atteint le poids de 4gr,64 par kilogramme de liquide chez un malade (n° 3) déjà ponctionné neuf ans auparavant et dont la tumeur s'était lentement reproduite presque aussitôt après cette première ponction. Chez un autre malade (n° 13) le poids de la cholestérine s'élevait à 1gr,73 par kilogramme ; la tumeur ne remontait qu'à dix-huit mois. Dans trois autres cas, la proportion n'a pas dépassé 1 décigramme par kilogramme. Si la cholestérine se montre dans les épanchements anciens, sa présence n'y est pas constante.

148. Voici cette série d'observations jusqu'ici inédites :

(1) *Archives générales de médecine*, mai 1875.

TABLEAU.

HYDROCÈLES de la tunique vaginale.	Age des malades.	Age de la tumeur.	Poids du liquide extrait.	UN KILOGRAMME DE LIQUIDE contient MATIÈRES Fixes à 100°.	Organiques.	Minérales.	Fibrine.	Cholestérine.
	ans		gr	gr	gr	gr	gr	gr
1...........	39	11 ans	75	118,30	109,20	9,10		traces
2 { liq. filtrée.	69	6 —	157	70,10				
liq. brut..				82,80				
3 2e (ponction).	52	9 —	442	76,52	63,08	8,80		4.64
4	50	6 semaines	160	76,05	67,45	8,60		
5	63	2 ans 1/2	360	73,80	65,45	8,35		traces
6		15 mois	178	72,05	63,35	8,70		
7	46	2 ans	775	70,40	61,70	8,70		
8	34	indét.	730	69,50	60,90	8,60		
9			68	69,20	60,45	8,75		traces
10	21	7 à 8 ans	147	68,20	59,30	8,90		
11	30			67,85	59,60	8,25		
12	57	13 mois	566	67,60	59,00	8,60		
13	54	18 —	185	63,95	53,42	8,70		1,73
14	46		370	62,60	53,15	8,45		
15	14	plusieurs m.		59,85	51,75	8,10	0,47	
16	51	18 mois	1010	59,20	50,80	8,40		
17	58	4 ans	176	57,80	48,80	9 00		
18	46		302	56,07	49,07	7,00		
19	48	5 mois		54,70	46,10	8,60		
20	68	5 à 6 m.	152	54,60	45,20	8,40		
21	ind.	indét.		52,72	45,24	7.37	0,11	
22	64	5 ans	115	49,40	40,09	9.50		
23	17	5 jours	65	44,85	36,20	8,65		
24	47	1 an	405	33,90	25,66	8,24		
25	49	20 jours	151	30,20	22,80	7,40	0,03	

149. **Liquides séreux de la cavité péritonéale** (1). — Ces liquides contiennent les mêmes éléments que le liquide pleurétique ; la proportion des matières albuminoïdes y est ordinairement plus faible ; celle de la fibrine tout particulièrement y peut être nulle. Un seul de ces liquides (sur 160 cas) avait une réaction acide : j'en parlerai plus loin. Les liquides d'ascite se comportent vis-à-vis de la chaleur, de l'acide acétique, de l'acide azotique, du tannin, du bichlorure de mercure, comme les autres liquides séreux.

Ils donnent de la fibrine dissoute quand on les sature de sulfate de magnésie ; c'est ce produit que M. Gannal a nommé *hydropisine*.

Ils ont tous une teinte jaune plus ou moins marquée. Ils sont ordinairement très-fluides, quelquefois ils ont une consistance huileuse, assez rarement filante. J'ai rencontré quelques liquides ascitiques de consistance filante, pouvant donner un fil de 10 et 12 centimètres de longueur à l'extrémité d'une baguette de verre. Ces liquides, ordinairement épanchés sous l'influence de tumeurs cancéreuses ou ovariques, contenaient des leucocytes, et c'est à la dissolution lente de ces leucocytes dans le liquide alcalin qu'est due la consistance visqueuse. L'acide acétique trouble toujours ces liquides filants.

Toutes les fois que les globules de pus sont au contact d'une liqueur séreuse, ils se dissolvent peu à peu en donnant un liquide épais, souvent blanchâtre, toujours visqueux et précipitable par l'acide acétique. La consistance du liquide varie avec la proportion des leucocytes et le degré d'alcalinité ou de putréfaction du liquide ; elle est surtout marquée dans les liquides anciennement épanchés. Ces liquides ne filtrent que très-difficilement et avec une extrême lenteur.

150. Presque tous les liquides extraits de la cavité péritonéale déposent de la fibrine en quantité ordinairement

(1) Mémoire sur ce sujet, in *Archives générales de médecine*, nov et déc. 1877.

fort petite pendant les vingt-quatre heures qui suivent leur extraction et souvent bien au delà de ce temps. Il n'est ici question que des liquides absolument dépourvus de toute trace de sang. Tantôt cette fibrine est ferme, élastique, tantôt et plus souvent elle est molle, presque dépourvue d'élasticité, parfois même elle se laisse écraser sous la plus légère pression des doigts ; desséchée, elle est d'autant plus friable qu'elle était moins consistante.

Dans les premières vingt-quatre heures qui suivent leur extraction, les liquides ascitiques peuvent être remplis par un coagulum léger, qui en occupe toute la masse comme un réseau à peine visible, infiniment moins compacte que celui des pleurésies aiguës ; dès que l'on agite la masse liquide, à une lumière vive surtout, on voit ce coagulum fibrineux se rassembler en flocons blanchâtres plus ou moins résistants, qui se déposent peu à peu au fond du vase. L'élasticité de cette fibrine est d'autant plus grande que l'épanchement remonte à une époque moins éloignée.

Il est fort rare qu'un liquide ascitique se prenne en gelée fibrineuse dans les quelques heures qui suivent son extraction, à la façon des liquides de la cavité pleurale et de quelques hydrocèles de la tunique vaginale. J'ai rencontré un seul de ces liquides ; il m'a donné 0gr,747 de fibrine par kilogr. après deux jours de repos ; les 19/20 de la fibrine étaient séparés dans les premières vingt-quatre heures. Ce liquide provenait d'une femme de 64 ans, ponctionnée pour la première fois ; il était provoqué par la présence d'une tumeur ovarique non ponctionnée jusqu'à ce jour. Cette fibrine, malgré son abondance, était molle, faiblement élastique ; desséchée, elle est devenue presque friable, peu résistante à l'écrasement.

Ordinairement la fibrine des liquides ascitiques est molle ; sa séparation se fait avec une grande lenteur et peut durer plus de trois jours, sans que son poids total atteigne ou dépasse 1 ou 1 1/2 décigramme par kilogramme de liquide. Parfois même le dépôt est aussi abondant pendant le deuxième et le troisième jour que pendant le premier jour.

Il est assez rare que la fibrine des liquides de l'ascite

soit aussi stable et aussi élastique que celle du sang ou de la pleurésie franche. La fibrine molle des liquides ascitiques se conserve ordinairement mal à l'air, elle se ramollit de plus en plus, devient promptement poisseuse et noircit. Cette liquéfaction spontanée est d'autant plus marquée que la température est plus élevée et que la fibrine était déjà plus molle au moment de sa séparation. Aussi n'ai-je aucun doute que la consistance poisseuse de certains liquides séreux soit le résultat de la redissolution et de la transformation lente de la fibrine.

On rencontre assez fréquemment des leucocytes dans les liquides ascitiques en quantité suffisante pour donner un dépôt blanchâtre perceptible à l'œil nu, après vingt-quatre heures de repos ; la présence de ces leucocytes en si petite proportion n'est pas nécessairement l'indice d'un état bien grave à moins que le liquide ne soit très-pauvre en éléments solides.

Une notable quantité de leucocytes rend le liquide blanchâtre ; elle exclut la présence de la fibrine élastique dans les liquides de la cavité péritonéale. Cette observation est d'ailleurs commune à tous les liquides séreux. J'ai déjà dit qu'un assez long séjour des leucocytes dans le liquide ascitique peut le rendre filant, et lui donner l'aspect de certains liquides ovariques. Dans ces cas, la plupart des leucocytes ont subi un ramollissement plus ou moins marqué, parfois même une sorte de désagrégation qui les rendrait méconnaissables, si l'on n'avait pas en même temps sous les yeux les divers degrés de ces transformations.

Le poids des matières fixes contenues dans 1 kilogramme de liquide ascitique ne paraît pas s'élever au-dessus de 75 grammes ni s'abaisser au-dessous de 14 grammes. Ainsi donc, la proportion des matières organiques peut égaler celle d'un pareil volume de sérum sanguin ou n'en être plus que le dixième. Le poids des sels minéraux anhydres (7 à 9 gr. par kilog. de liquide) n'est variable que dans des limites très-restreintes, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer en parlant des autres liquides séreux.

151. Dans un grand nombre de liquides ascitiques on trouve quelques traces de sang non apparentes tout d'a-

bord, mais manifestes quand le liquide est resté en repos pendant douze à vingt heures. Au fond du vase, on constate alors une teinte rouge plus ou moins prononcée ; ce sont les hématies entraînées, ordinairement avec une netteté parfaite, par les traces de fibrine qui les accompagnent. Assez souvent cette trace de sang provient du fait de la ponction et de la déchirure par le trocart de quelques vaisseaux des parois abdominales.

Une quantité notable de sang dans un liquide ascitique est souvent considérée comme un indice de la présence d'une tumeur solide, cancéreuse ou autre. Ce pronostic est souvent justifié ; mais dans les cas de tumeurs malignes, il ne s'ensuit pas que le liquide soit toujours sanguinolent. Les ponctions successives ne se ressemblent d'ailleurs pas toujours.

152. Bien qu'en général les liquides pauvres se reproduisent plus rapidement que les liquides riches, et que l'existence des malades soit ordinairement plus menacée que dans les cas de liquides riches, on ne saurait compter sur une vie de longue durée sur cette seule donnée que le liquide de la cavité péritonéale contient de 40 à 60 grammes de matières fixes.

Un faible poids de sels minéraux (moins de 7^{gr},5 par kil.) est encore un indice fâcheux du mauvais état général. Il faut effectuer l'incinération au rouge sombre, sur la lampe à alcool de préférence au bec de gaz, pour ne pas volatiliser une portion notable du chlorure de sodium.

153. Dans les ascites déterminées par une affection cardiaque, le poids des matières fixes reste à peu près constant pour un même malade, surtout si le temps qui s'écoule entre les ponctions successives est sensiblement constant. Je n'ai pas vu le chiffre des matières fixes dépasser 51^{gr},5 par kilogramme de liquide (sur 28 ponctions.)

Dans la cirrhose, le poids des matières fixes est très-variable ; ce poids s'abaisse de plus en plus à mesure que le nombre des ponctions augmente, mais ce n'est pas là une règle absolue.

Les tumeurs carcinomateuses du foie donnent lieu à des

ascites où la présence du pigment biliaire est fréquente, mais non pas constante. D'ailleurs on peut rencontrer du pigment biliaire dans d'autres liquides ascitiques. La fibrine spontanément coagulable s'est montrée en quantité notable dans tous les cas que j'ai observés.

Quand une tumeur abdominale provoque un épanchement ascitique, le poids des matières fixes est en général voisin de 60 grammes et parfois dépasse notablement ce poids. Les tumeurs fibreuses utérines et les kystes ovariques m'ont donné des poids de résidus secs qui ont dépassé 70 grammes par kilogramme. Je me propose de discuter ce sujet dans une publication spéciale sur les kystes ovariques.

154. On rencontre assez rarement des liquides ascitiques chargés de matières grasses ; leur aspect est laiteux, d'un blanc jaunâtre. Chez une dame atteinte d'une affection cardiaque grave, le liquide ascitique contenait 3 grammes de matière grasse par kilogramme.

Chez un malade cirrhotique, le poids de la matière grasse ne s'élevait qu'à 48 centigrammes par kilogramme. Chez un troisième malade (affection cardiaque) je n'ai pas dosé la substance grasse ; sa présence était manifeste ; le liquide graissait le papier.

155. *Liquide ascitique acide.* — Sur environ 200 liquides d'ascite de diverses origines que j'ai examinés, il en est un de couleur jaune, d'une transparence presque parfaite au sortir de l'abdomen, devenu opalin après son refroidissement, qui était très-franchement acide au papier de tournesol. Au bout de trois semaines, ce liquide était encore acide. Chauffé dans une capsule, il *montait* comme le lait, et ce autant de fois qu'il plaisait de renouveler l'expérience sans qu'il y eût coagulation ; mais ce liquide refroidi prenait la consistance d'une gelée claire, et une certaine teinte blanchâtre, non absolument dénuée de transparence. A froid, l'acide acétique ne donnait qu'un louche léger, à l'ébullition la coagulation n'était pas complète.

L'alcool précipitait complétement la matière albumineuse d'un volume égal au sien de ce liquide, et le précipité

n'était que partiellement soluble dans l'eau. Pendant la concentration du liquide il s'est séparé une substance azotée sous la forme de paillettes blanches.

Employé en excès, le sulfate de magnésie précipitait toute la matière albumineuse, au point que ni la chaleur ni les acides minéraux ne troublaient plus le liquide filtré. Le tannin, l'acide azotique, l'acide acétique additionné de cyanoferrure, donnaient un précipité abondant et immédiat dans le liquide brut. Ce liquide ne contenait ni sucre ni acide lactique. J'en ai extrait 15 à 20 centigrammes de matières grasses et 12 et 15 milligrammes de cholestérine par litre.

Deux autres ponctions furent pratiquées au même malade ; elles donnèrent un liquide légèrement alcalin et de qualités normales. L'autopsie (deux ans après la première ponction) fit reconnaître des traces d'une péritonite ancienne.

COLLECTIONS SÉREUSES DIVERSES.

156. **Hydrocèles enkystées des sacs herniaires.** — J'en ai observé deux cas : l'un chez un individu de 58 ans (nº 40 du mémoire) qui fut deux fois ponctionné à quelques jours d'intervalle, l'autre chez un homme de 38 ans. Les liquides avaient la plus grande ressemblance avec le contenu des hydrocèles de la tunique vaginale. Le poids des matières fixes est représenté par 51gr,8 ; 63gr,7 et 48gr,7. La guérison fut facilement obtenue.

Dans un cas de hernie étranglée chez un homme de 34 ans, opéré à l'hôpital Necker le 9 avril 1874, M. le docteur Guyon a extrait du cul-de-sac herniaire 320 grammes d'un liquide sanguinolent, contenant de la fibrine que je n'ai pas réussi à doser à cause de son état de ramollissement. Ce liquide renfermait 54gr,46 de produits fixes desséchés à 100° centigrades, dont 8gr,45 de sels minéraux anhydres. Il était formé par un liquide séreux et par du sang en nature.

157. **Hygroma.** — L'hygroma du genou est un liquide

séreux qui contient assez fréquemment quelques traces de sang. Ce liquide a la plus grande ressemblance avec celui de l'hydrocèle de la tunique vaginale ; je ne l'ai jamais vu déposer de fibrine, en l'absence du sang. — Dans quelques cas, le liquide a une consistance huileuse, qui laisse à penser qu'il y a eu épanchement d'une petite quantité de fibrine, laquelle s'est lentement redissoute dans le liquide.

Dans un cas d'hygroma double chez un boulanger de 21 ans, j'ai obtenu pour le genou gauche 66gr,8 de résidu sec dont 8gr,7 de sels minéraux anhydres, et pour le genou droit 65gr,9 et 8gr,6 de sels. Ces deux liquides étaient donc presque identiques ; tous deux contenaient une trace de sang.

Chez un malade 45 grammes de liquide furent extraits ne contenant que 26gr,4 de substances solides sèches par kilogramme, dont 8gr,25 de sels. — Dans un autre cas, le poids du liquide ne s'élevait qu'à 11gr,75, mais la richesse en matières solides atteignait 77gr,4 dont 8gr,3 de sels minéraux anhydres. D'autres liquides ont donné 55gr,2 de résidu sec par kilogramme.

158. **Liquides séreux sous-cutanés** (traumatiques). — A la suite d'une violente contusion résultant du passage rapide d'une voiture au niveau du tiers supérieur et externe de la cuisse, une tumeur séreuse sous-cutanée prit naissance ; elle fut ponctionnée trois fois. Le liquide simplement séreux de la dernière ponction laissait 48gr,1 de résidu sec par kilogramme, dont 8gr,48 de sels minéraux anhydres.

Dans un cas de tumeur sous-cutanée de la partie antérieure du bras, résultat d'une contusion, le liquide contenait 67gr,9 de matières solides sèches, dont 7gr,2 de sels minéraux. Ni sang ni pus.

159. **Liquide du péricarde.** — 465 grammes de liquide séro-purulent ont été extraits de la cavité péricardique d'un homme de 48 ans ; ils ont laissé 81gr,25 de résidu sec par kilogramme, dont 7gr,83 de sels minéraux. Ce liquide était sirupeux, opaque, jaunâtre, chargé de pus ; filtré, il avait une teinte rouge-groseille très-claire (à cause d'une trace

de sang) et ne contenait plus que $54^{gr},43$ de matières solides desséchées dont $8^{gr},65$ de sels minéraux.

Le poids total du liquide s'élevait à 520 grammes environ.

— Un liquide du péricarde, recueilli chez une femme de 55 ans morte à la suite d'une affection rhumatismale, a donné les résultats suivants :

Matières albumineuses.....	$56^{gr},62$	$64^{gr},97$	$1000^{gr},00$
Sels minéraux anhydres....	8 ,35		
Eau..........		935 ,03	

160. **Kystes séreux du rein.** — Un kyste séreux du rein, à contenu de couleur jaune et limpide, recueilli à l'autopsie d'une vieille femme de la Salpêtrière, a donné à l'analyse :

Matières albumineuses.....	$28^{gr},2$	$37^{gr},7$	$1000^{gr},0$
Sels minéraux anhydres....	9 ,5		
Eau..........		962 ,3	

Ce liquide pesait 48 grammes.

— Un autre liquide (645 gr.) d'un kyste rénal séro-purulent, à réaction faiblement alcaline, n'était complétement coagulable par la chaleur qu'après avoir été acidulé. La recherche de l'urée a donné un résultat négatif. Il contenait :

Matières albumineuses....	$23^{gr},06$	$32^{gr},6$	$1000^{gr},0$
Sels minéraux anhydres...	7 ,65		
Pus..........	1 ,89		
Eau..........		967 ,4	

Ce liquide contenait des traces de sang ; les globules étaient décolorés, distendus, sans dépression centrale, résultat d'un long séjour dans un milieu alcalin.

Un kyste séreux rénal ancien, non sanguinolent, grisâtre, opalin, très-incomplétement coagulable par la chaleur seule, mais complétement coagulable après acidification, a donné à l'analyse :

Matières albumineuses....	37^{gr},67	46^{gr},27	1000^{gr},00
Sels minéraux anhydres...	8 ,6		
Eau............................		953 ,73	

Ce liquide (460 gr.) contenait de la leucine et de la cholestérine en petite proportion.

161. **Un kyste séreux du cordon ombilical** a donné un liquide à peine coloré, contenant quelques globules rouges du sang (paraissant provenir de la ponction) et de larges lamelles épithéliales. Il contenait :

Matières albumineuses....	28^{gr},5	35^{gr},4	1000^{gr},0
Sels minéraux anhydres...	6 ,9		
Eau............................		964 ,6	

162. **Un kyste séreux de la région parotidienne** contenait 124 grammes de matières fixes par kilogramme, dont 8^{gr},25 de sels minéraux anhydres.

163. **Un kyste séreux du corps thyroïde** (hydrocèle du cou de Maunoir?) a donné 65^{gr},5 de matières fixes par kilogramme. Le liquide était jaune, huileux, visqueux, mais non filant. Pas de fibrine.

164. **Un liquide d'eczéma** (24^{gr},5) possédait tous les caractères généraux des liquides séreux ; il tenait en suspension quelques flocons ou filaments de fibrine. Sa composition était représentée par :

Matières organiques......	29^{gr},43	37^{gr},18	1000^{gr},00
Sels minéraux anhydres..	7 ,75		
Eau............................		962 ,82	

165. **Expectoration séreuse. Crachats séreux.** — Dans le cours d'une pleurésie, on observe fréquemment que les malades, déjà débarrassés de leur épanchement par la thoracentèse, rendent en un court espace de temps une quantité considérable (des centaines de grammes parfois) d'une salive de couleur un peu jaune. Cette salive est bien

(1) La salive mixte de l'homme ne contient que 5 à 9 grammes de matières fixes par kilogramme, dont 2 grammes environ de sels minéraux. Elle n'est point albumineuse.

différente de la salive normale; quand on l'a dépouillée du mucus salivaire par quelques gouttes d'acide acétique et une simple filtration, on y reconnaît tous les caractères d'un liquide séreux, de même composition que le liquide pleurétique et parfois d'un liquide encore plus riche en matières fixes.

Dans un cas de pleurésie aiguë du côté gauche, chez un homme de 21 ans, la thoracentèse a donné 2,655 grammes d'un liquide contenant :

Matières albumineuses....	56gr,83	65gr	1000gr
Fibrine	0 ,67		
Sels minéraux anhydres...	7 ,5		
Eau.......		935	

La veille du jour où la ponction fut pratiquée, les crachats étaient déjà albumineux et contenaient 15gr,17 de matières organiques et 3gr,53 de sels minéraux anhydres par kilogramme. Le jour de la ponction, le poids des matières fixes s'élevait à 11gr,47 de matières organiques et 5 grammes de sels minéraux; le surlendemain à 17gr,2 de matières organiques et 7gr,4 de sels minéraux. Enfin au quatrième jour, les crachats contenaient 19gr,3 de matières organiques et 7gr,8 de sels minéraux, en tout 27gr,1 de matières fixes par kilogramme. En même temps que s'accroissait la proportion des matières organiques, celle des sels grandissait au point d'égaler ce poids des liquides séreux. Dans tous ces liquides, la matière albumineuse constituait la presque totalité de la matière organique, et ne différait pas de celle du liquide pleurétique.

— Un homme de 45 ans fut ponctionné dans un cas de pleurésie aiguë par M. le docteur Potain; le liquide pleurétique (2,605 grammes) contenait :

Matières albumineuses....	52gr,09	60gr,06	1000gr,00
Fibrine (en 48 heures)....	0 ,35		
Sels minéraux anhydres...	7 ,62		
Eau..............................		939 ,94	

Les crachats abondants recueillis le jour même contenaient :

Matières organiques......	63^{gr},54	75^{gr},04	1000^{gr},00
Sels minéraux anhydres...	11 ,5		
Eau..............................		924 ,96	

La masse presque totale de ces crachats était constituée par une matière albumineuse semblable à celle du liquide pleurétique, mais plus concentrée.

166. *Kystes séreux du foie ouverts dans les bronches.* — Dans un cas où l'on soupçonnait un kyste du foie ouvert dans les bronches, le liquide séreux rendu par la bouche contenait :

Matières albumineuses...	111^{gr},7	119^{gr},5	1000^{gr},0
Sels minéraux anhydres ..	7 ,8		
Eau............................		880 ,5	

Le dosage a été fait deux fois, avec des résultats identiques.

— Chez une femme de 31 ans, très-anémiée, à qui l'on se proposait de pratiquer la transfusion du sang, il se produisit une expectoration séreuse ictérique qui fit croire à l'existence d'une tumeur séreuse du foie.

72 grammes du liquide expectoré me furent remis par M. le docteur Blachez; ils contenaient :

Matières albumineuses....	37^{gr},14	45^{gr},54	1000^{gr},00
Sels minéraux anhydres...	8 ,4		
Eau..............................		854 ,46	

L'observation clinique a fait admettre que ces deux liquides provenaient du foie; tous les deux avaient une teinte ictérique très-prononcée; tous les deux agités avec de l'éther sec coloraient manifestement ce liquide en jaune légèrement verdâtre. Enfin tous les deux contenaient quelques globules rouges du sang.

— Un autre liquide jaune verdâtre, contenant du pig-

ment biliaire, qui m'a été remis par M. le docteur Fernet, a donné :

Matières albumineuses....	93gr,6	100gr,3	1000gr,0
Sels minéraux anhydres ..	6 ,7		
Eau........................		899 ,7	

Ce liquide contenait aussi des globules sanguins. Le malade est mort sans que l'autopsie ait été pratiquée. Il est fort probable que ce liquide provenait d'un kyste séreux ouvert dans les bronches.

L'expectoration d'un liquide séreux contenant plus de 70 grammes de matières fixes par kilogramme doit fortement faire suspecter qu'il provient d'un kyste séreux du foie, surtout s'il est ictérique. Je ne crois pas d'ailleurs avoir jamais observé de liquide pleurétique contenant plus de 72 grammes de matières fixes par kilogramme.

LIQUIDES SÉROÏDES.

167. **Liquide de l'hydrocèle enkystée de l'épididyme.** — Les liquides de l'hydrocèle enkystée de l'épididyme ont l'aspect de l'eau dans laquelle on a versé quelques gouttes de lait.

Le repos ou la filtration dans un filtre de papier ne les rend pas toujours absolument limpides ; cela tient à la grande facilité avec laquelle les spermatozoïdes, les globules sanguins et d'autres éléments anatomiques traversent les filtres de papier. Un repos de quelques heures suffit ordinairement pour amener la séparation assez nette de la plus grande partie des spermatozoïdes et des autres éléments anatomiques tenus en suspension ; le liquide n'en conserve pas moins une légère teinte blanchâtre.

Tous les liquides que j'ai examinés contenaient des spermatozoïdes en nombre prodigieux, la plupart encore vivants. Ils étaient franchement alcalins au papier de tournesol, au moment de leur extraction.

Aucun de ces liquides n'avait les caractères du sérum du

sang, comme ceux de la tunique vaginale qui les possèdent à un si haut degré. Ce ne sont donc pas des hydropisies ordinaires, pas plus que le liquide céphalo-rachidien et le contenu des kystes hydatiques avec lesquels ces liquides, privés des spermatozoïdes par le repos, ne sont pas sans quelque ressemblance.

Car c'est à peine s'ils contiennent un millième de leur poids d'albumine coagulable (sérine). La présence de l'albumine coagulable n'est pas un élément nécessaire de ces liquides ; il m'a été plus d'une fois impossible d'en déceler même de faibles traces.

Quand on fait bouillir les liquides filtrés de l'hydrocèle enkystée de l'épididyme, pour y déceler l'albumine, il faut que le liquide, d'ordinaire très-alcalin, soit additionné de quelques gouttes d'acide acétique. Si cette addition est faite dans le liquide chaud, il en résulte presque toujours une effervescence très-marquée due à la décomposition du carbonate alcalin. Le même phénomène s'observe avec le liquide céphalo-rachidien et le liquide des kystes hydatiques.

Ces liquides ne renferment ordinairement que 12 à 16 grammes de matières solides par kilogramme. Une seule fois le poids des matières solides s'est élevé à 20gr,8 par kilogramme de liquide. On voit par là que le poids moyen des matières solides est inférieur à la moitié de celui que l'on obtient avec le plus pauvre des liquides d'hydrocèle de la tunique vaginale. L'eau constitue donc les 979 millièmes au minimum et les 988 millièmes au maximum de ces liquides.

Le poids du liquide est extrêmement variable, je l'ai vu de 2 grammes dans un cas, et atteindre 2,250 grammes dans un autre cas.

La substance organique a les caractères de la *spermatine*.

Je n'ai observé cette affection que chez des hommes âgés de 56 à 70 ans.

L'alcool précipite la matière organique de ces liquides ; l'eau ne redissout qu'une partie du précipité desséché. Celui-ci est blanc, avec une très-légère teinte jaune ; mis au contact de l'acide azotique, même à froid, il prend peu

à peu une assez belle coloration jaune. Le réactif Millon donne à ce précipité la coloration rouge. Ces deux réactions rapprochent beaucoup la matière organique de ces kystes des substances albuminoïdes. L'acide chlorhydrique étendu se colore, à chaud, en violet au contact de la substance organique; cette réaction est assez difficile à produire.

L'acide acétique ne trouble pas le contenu de ces kystes, ce qui les distingue des solutions de mucus.

168. **Liquides céphalo-rachidiens.** — Les divers liquides céphalo-rachidiens que j'ai examinés étaient incolores, fluides, *toujours très-franchement alcalins et légèrement albumineux*. Chauffés seuls dans un tube de verre, ils ne donnent pas de coagulum albumineux, si l'on n'a pas pris la précaution d'aciduler légèrement le liquide. Quand on les chauffe à une température voisine de celle de leur ébullition, et qu'à ce moment on les additionne d'une petite quantité d'acide acétique ou d'un acide minéral, on observe un dégagement très-manifeste de bulles d'acide carbonique dû à la décomposition du bicarbonate de soude ; ce sel existe en quantité très-notable dans ces liquides, c'est lui qui s'oppose à la coagulation de la mince proportion d'albumine par la chaleur seule. Il n'y a pas de sucre dans ces liquides.

Le poids des matières organiques et minérales (desséchées à 100°) a varié de $10^{gr},98$ à $12^{gr},10$ par kilogramme de liquide. Dans un cas d'écoulement par le nez, ce poids s'est élevé à $15^{gr},02$, mais des éléments de la sécrétion de la membrane muqueuse nasale étaient venus s'ajouter au liquide céphalo-rachidien. Le poids du chlorure de sodium s'élève à environ 5 grammes par kilogramme de liquide ; le poids des sels minéraux est à peu près celui des liquides séreux.

169. **Liquide du ventricule moyen cérébral.** — Chez une femme de vingt-huit ans, M. Blachez recueillit, le 2 mars 1877, environ 200 grammes de liquide dans le ventricule cérébral moyen. Cette tumeur avait pris naissance environ cinq mois auparavant. Le liquide contenait quelques

hématies ; celles-ci se sont totalement rassemblées au fond du vase par un repos de quelques heures.

Ce liquide à peine laiteux se troublait par une ébullition soutenue, le précipité se dissolvait en grande partie (phosphates terreux déposés après le dégagement de l'acide carbonique libre) par une addition ménagée d'acide acétique ; il restait quelques flocons albumineux. Ce liquide contenait :

Matières organiques........	4gr,31	13gr,64	1000gr,00
Sels minéraux anhydres...	9 ,3		
Eau..............................		986 ,36	

170. **Liquide recueilli chez un hydrocéphale.** — Une ponction pratiquée au sommet de la tête chez un enfant de 11 mois, hydrocéphale depuis cinq mois, a donné 230 grammes d'un liquide incolore, limpide, alcalin, ayant tous les caractères généraux du liquide céphalo-rachidien (167), ne contenant qu'une trace d'albumine coagulable après acidification du liquide. Il était composé de :

Matières organiques......	2gr,46	11gr,27	1000gr,00
Sels minéraux anhydres...	8 ,81		
Eau..............................		988 ,73	

Le microscope y a montré quelques globules rouges dus sans doute à la piqûre, et des traces de matières grasses provenant du graissage du trocart.

171. **Liquide céphalo-rachidien recueilli par l'oreille.** — A la suite d'une fracture du crâne chez un jeune homme de 20 ans, il s'écoula pendant plusieurs jours de l'oreille gauche un liquide à peine ambré, à réaction alcaline, de densité = 1,008 à la température de 16°. Ce liquide ne se coagulait pas par la chaleur seule, mais une gouttelette d'acide acétique (en le rendant acide) le rendait coagulable ; il n'avait d'ailleurs subi aucun commencement de putréfaction et ne contenait pas d'ammoniaque. A chaud, le liquide concentré faisait immédiatement effervescence quand on l'acidifiait, à cause de la présence du bicarbonate de soude libre.

Au moment de sa sortie de l'oreille, ce liquide a donné :

Matières organiques........	1,70	$10^{gr},90$	$1000^{gr},00$
Sels minéraux anhydres....	9,28		
Eau..........................		989 ,02	

Ce dosage a été fait sur $11^{gr},202$ de liquide.

Un second dosage, sur $26^{gr},671$ de liquide recueilli pendant la nuit, et abandonné pendant quelques heures à l'air, a donné :

Albumine pure.	$1^{gr},380$	$11^{gr},46$	$1000^{gr},00$
Matières organiques diverses..................	0 ,226		
Chlorure de sodium.......	6 ,205		
Carbonate de soude, sels divers desséchés à 100°.	3 ,649		
Eau..........................		988 ,54	

172. **Spina bifida.** — Le 25 juillet 1872 je recevais d'une salle de l'hôpital Necker 65 grammes d'un liquide de *spina bifida* extrait d'un enfant de 11 mois. Densité 1,005 à la température de 25° centigrades. Ce liquide est incolore, inodore; il bleuit le papier de tournesol et possède tous les caractères généraux précédemment indiqués. Privé d'albumine, il est sans action sur la liqueur de Fehling, preuve qu'il ne contient pas de sucre. Il contient :

Matières organiques......	$2^{gr},58$	$10^{gr},78$	$1000^{gr},00$
Sels minéraux anhydres...	8 ,2		
Eau..........................		989 ,22	

Une deuxième ponction fut pratiquée le 3 septembre 1872; elle a donné 71 grammes d'un liquide ayant tous les caractères du précédent. Densité 1,0065 à la température de 20° centigrades. Il contenait :

Matières organiques......	$2^{gr},56$	$11^{gr},56$	$1000^{gr},00$
Sels minéraux anhydres...	9		
Eau..........................		988 ,44	

Autre liquide. — Neuf jours après une première ponction (dont je n'ai pas eu le liquide), M. le docteur Désormeaux a extrait d'un spina bifida, chez un enfant âgé de quelques jours seulement, 76 grammes d'un liquide jaune clair, tandis que le premier liquide était incolore. Densité = 1,0085 à la température de 15° centigrades. Abandonné à lui-même pendant quelques heures, ce liquide a donne un très-léger dépôt fibrineux entraînant quelques hématies. Réaction alcaline. Le liquide n'est coagulable par la chaleur qu'après qu'on l'a acidifié par l'acide acétique. Il contient :

	Liquide brut.	Liquide décanté après repos.	
Matières organiques. ..	4gr,3	3gr,87	4gr,04
Sels minéraux anhydres.	7 ,8	7 ,90	7 ,90
Matières fixes à 100°....	12gr,10	11gr,77	11gr,94
Eau	987 ,90	988 ,23	988 ,06
	1000gr,00	1000gr,00	1000gr,00

173. *Liquide écoulé par le nez, à la suite de l'arrachement d'un polype nasal ayant déterminé la déchirure de l'ethmoïde.*

Deux échantillons. — Première fiole : le liquide (122 grammes) a une odeur putride très-forte, il est très-légèrement blanchâtre et opalin (densité = 1,0095 à 15°). Il n'est pas coagulable par la chaleur seule, il est alcalin, et, si on l'acidifie par l'acide acétique, il devient coagulable par la chaleur; de l'albumine se dépose. Il contient :

Matières organiques......	4gr,82	15gr,02	1000gr,00
— minér. anhydres	10 ,20		
Eau......................... ...		984 ,98	

Seconde fiole : le liquide (85 grammes) a l'aspect louche du liquide précédent. Sa densité = 1,0115 à 15°. Il ne se trouble à l'ébullition qu'après une addition d'acide acétique. L'acide acétique, à froid, donne un trouble léger dû à quelques leucocytes, gonflés, sans granulations; on y

trouve des plaques épithéliales de la membrane muqueuse du nez, ramollies, sans contours nets, quelques rares hématies, quelques globules de matière grasse, enfin de la sarcine (*fig.* 28). L'analyse a donné :

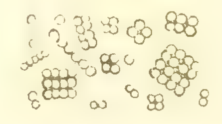


Fig. 28. — Sarcine.

Matières organiques......	$2^{gr},3$	$12^{gr},6$	$1000^{gr},00$
— minér. anhydres.	10 ,3		
Eau		987 ,4	

Il faut compter parmi les matières minérales $3^{gr},44$ de chlorure de sodium par kilogramme.

Ce liquide était le liquide céphalo-rachidien, déjà putréfié, contenant quelques éléments de la membrane muqueuse du nez et des traces de pus.

174. **Faux liquides céphalo-rachidiens. Liquides séreux.** Premier cas. *Liquide séreux sorti par l'oreille.* — V., charpentier, âgé de 40 ans, est entré à l'hôpital Necker à la suite de fractures multiples du bras, de la clavicule et du crâne. Dix jours après son entrée à l'hôpital, il portait encore les traces d'une ecchymose sous-orbitaire déjà jaunie. A ce moment l'écoulement par l'oreille était devenu presque nul. Le malade n'ayant pas laissé recueillir le liquide, je n'ai opéré que sur $1^{gr},14$ de matière. Ce liquide laissait $64^{gr},3$ de résidu sec par kilogramme, il était jaune et possédait toutes les qualités du sérum du sang. Abandonné au repos, il déposait quelques hématies ; à plusieurs reprises il sortit de l'oreille du patient des gouttes de sang et des petits caillots sanguins. Aussi est-il infiniment probable que le liquide recueilli n'était que le sérum provenant de la rétraction d'un caillot sanguin intra-crânien.

Autre cas. — A la suite d'une contusion sur la tête, il s'est formé un kyste, d'où M. le docteur Potain a extrait 54 grammes d'un liquide *jaune*, très-légèrement alcalin, conte-

nant quelques hématies. Ce liquide donnait 20gr,8 de matières fixes desséchées à 100° par kilogramme. Il ne contenait pas de sucre ; il avait toutes les qualités d'un liquide séreux ordinaire et non celles du liquide céphalo-rachidien, comme on l'avait pensé tout d'abord. Peut-être y avait-il mélange du liquide céphalo-rachidien avec le liquide séreux, ce que rien n'a démontré.

175. **Kystes hydatiques.** — Dans leur état de pureté les liquides des poches hydatiques sont incolores, leur aspect est rendu parfois légèrement laiteux par des débris de crochets.

Ils ne sont point albumineux et ne se troublent point par une ébullition soutenue ; l'addition au liquide chaud de quelques gouttelettes d'acide acétique en dégage des bulles plus ou moins nombreuses d'acide carbonique dues à la décomposition du bicarbonate de soude.

Souvent aussi ces liquides contiennent une petite quantité d'albumine, qui provient probablement de l'endosmose du liquide séreux dans lequel les poches hydatiques sont plongées.

La description des échinocoques appartient à l'histoire naturelle. Assez fréquemment on ne rencontre que des crochets et non les échinocoques entiers ; je les ai figurés (*fig.* 29).



Fig. 29. — Crochets d'échinocoques.

Le poids des matières fixes oscille entre 12 et 15 grammes dans les liquides non albumineux ; dans les liquides faiblement albumineux ces nombres ne sont pas sensiblement dépassés.

Le poids des sels minéraux est à peu près celui des liquides séreux, par conséquent le poids des matières organiques est souvent inférieur à celui des sels anhydres.

LIQUIDES HYDATIQUES	Poids du liquide extrait.	UN KIL. DE LIQUIDE HYDATIQUE contient : Matières organiques.	Sels minéraux anhydres.	Matières fixes desséchées à 100°.
Non albumineux, du foie.	gr.	gr.	gr.	gr.
Fille de 15 ans............	720	6,08	8,26	14,34
Femme................		5,10	7	12,10
— de 36 ans...........	4290	3,43	8,78	12,21
— 43 ans (traces de pus).	env. 550	5,03	8,65	13,58
— de 63 ans...........		6,51	8,3	14,81
Homme............... ...		6,02	8,47	14,49
— de 34 ans...........	3260	7,82	7,10	14,92
Fille de 14 ans...........	9500	2,83	9,10	11,93
Non albumineux, de la nuque.				
Fille de 29 ans............	49	7,07	7,80	14,87
Non albumineux, de la cavité thoracique.				
Fille de 7 ans.............		5,20	8,10	13,30
Albumineux, du foie.				
Un inconnu..............		3,90	8,5	12,40
Femme de 63 ans....	83	6,24	8,6	14,84
{ liquide filtré.............		8,35	8,1	16,45
{ liquide brut, purulent....	3900	11	8,8	19,80
Albumineux, de la cavité pleurale.				
(1gr,40 album.) femme 21 ans.	1715	4,57	8,8	13,37

176. D'anciens kystes hydatiques ont été ponctionnés ou reconnus à l'autopsie alors que leur contenu ne ressemblait plus au type précédent. En voici un exemple.

Une femme de 34 ans succombait le 14 novembre 1871 à l'hôpital Necker ; dès l'âge de 12 ans, un médecin avait reconnu l'existence d'une tumeur dans la région du foie. Cette tumeur resta stationnaire pendant longtemps, enfin après une deuxième couche elle s'accrut considérablement. L'autopsie fit reconnaître à M. le docteur Potain une vaste poche formée par le foie et résultant évidemment d'une ancienne poche hydatique. Voici les résultats des ponctions pratiquées par M. Potain :

DATES.	POIDS du liquide extrait.	MATIÈRES ORGANIQUES de 1 kilogramme de liquide.	MATIÈRES MINÉRALES de 1 kilogramme de liquide.	POIDS des matières fixes par kilogramme.
		gr.	gr	gr.
4 sept. 1871.	Liquide brut, 1340 gr.	83,53	8,93	92,46
	— filtré.........	70,05	9,3	79,35
15 sept. —	— filtré, 1445 gr.	59,68	8,9	68,58
28 sept. —	— brut, 1610 gr.	63,33	8,21	71,54
	— filtré.........	49,04	8,87	57,91
25 oct. —	— brut, 1760 gr.	36,22	9,4	45,62
	— filtré.........	22,99	9,3	32,29
28 oct. —	— filtré, 1765 gr.	18,20	9,1	27,30

A la première ponction, le liquide était trouble, opaque, de couleur brique pâle, assez pauvre en albumine et déjà infect ; il contenait du pus et une petite quantité de sang. Le liquide devint moins dense, moins purulent et de plus en plus infect. A la quatrième ponction, il se fit un dégagement considérable de gaz infects, le liquide était très-légèrement acide au papier de tournesol, et à peine albumineux. La dernière ponction fournit un liquide d'une horrible fétidité qui a donné par distillation avec de l'acide sulfurique un mélange d'acides gras volatils butyrique, propionique, caproïque, que j'ai transformés en sels de soude. Ce liquide s'éloignait manifestement des liquides séreux ordinaires et des liquides ovariques, surtout par la faible proportion d'albumine qu'il renfermait, eu égard à sa densité.

— Une poche d'hydatides du foie, anciennement ponctionnée par M. le docteur Laboulbène, a donné à l'autopsie 1,545 grammes d'un liquide séreux, chargé de poches d'échinocoques, laissant 48^{gr},36 de résidu sec par kilogramme, dont 7^{gr},8 de sels minéraux anhydres. Ce liquide contenait des leucocytes nombreux et quelques cristaux de cholestérine.

— A l'autopsie d'une femme de 36 ans, un autre kyste hydatique contenait encore des poches intactes, baignant dans un liquide séro-purulent (1300 grammes) laissant 34^{gr},9 de résidu sec par kilogramme.

— Un kyste hydatique de lapine a donné 86 grammes d'un liquide laissant par kilogramme 9^{gr},96 de matières fixes desséchées à 100°, dont 5^{gr},7 de sels minéraux anhydres. Pas d'albumine.

177. **Hydropisie du plexus choroïde.** — A l'autopsie d'un malade atteint de ramollissement considérable du cerveau, sans paralysies, MM. Delpech et Laboulbène ont recueilli un liquide incolore, très-fluide, contenu dans des poches sphériques à parois minces, qui furent prises tout d'abord pour des hydatides. Ce liquide est très-manifestement albumineux, il est neutre au papier de tournesol; l'acide acétique à froid le trouble manifestement sans

donner de dépôt. J'ai évaporé 7gr,322 de ce liquide; il contenait 7gr,78 de substances solides desséchées à 100° centigrades, dont 1gr,91 seulement de sels minéraux anhydres.

La très-faible proportion des matières fixes et surtout des sels minéraux ne permet pas de confondre ce liquide avec le liquide hydatique ni avec le liquide céphalo-rachidien.

— Une femme de 43 ans a été opérée d'une petite tumeur placée sous la peau sur le côté gauche de l'abdomen, entre le nombril et l'aine gauche, plus près de l'aine. Cette tumeur avait la coloration normale de la peau; son mode de formation est resté ignoré; elle ne communiquait point avec le péritoine.

Une simple ponction a amené la guérison; elle a donné 56 grammes d'un liquide incolore, transparent, fluide comme de l'eau, qui bleuissait légèrement le papier de tournesol. Desséché à l'étuve à eau bouillante, ce liquide a donné un résidu correspondant à 15gr,07 par kilogramme de liquide; desséché à 125°, ce résidu ne pèse plus que 13gr,38 et contient :

Matières minérales anhydres.............. ..	9gr,69
— organiques et eau des sels desséchés à 125°.....	3 ,69

Ce liquide ne se troublait pas à l'ébullition; l'addition de quelques gouttelettes d'acide acétique dilué déterminait dans le liquide un précipité floconneux d'albumine d'un poids très-faible. L'acide acétique ne troublait pas ce liquide à froid, il n'y avait donc ni mucine ni pus. Pas de sang.

LIQUIDES DIVERS NON SÉREUX.

178. **Grenouillette.** — Le contenu visqueux de la grenouillette est une solution de mucine, sans albumine.

Dans quelques cas, où le kyste est devenu le siége d'un travail inflammatoire, on y trouve du pus, du sang, de l'albumine par conséquent. Pour séparer ces divers éléments,

on ajoute de l'acide acétique au liquide pour en précipiter la mucine, on recueille celle-ci sur un filtre taré et on la lave à l'eau acidulée par l'acide acétique. On aurait l'albumine du liquide acétique filtré en le chauffant à l'ébullition, après avoir eu le soin de le saturer, à froid, par du sulfate de soude.

Un liquide chargé de mucine pure laissait 17gr,8 de résidu sec par kilogramme, dont 8gr,1 de sels minéraux anhydres.

Un autre liquide de grenouillette qui contenait du pus et une petite quantité d'albumine a donné 22gr,72 de résidu sec par kilogramme, dont 8gr,25 de sels minéraux anhydres.

LIQUIDES DES CAVITÉS ARTICULAIRES ET DES GAÎNES TENDINEUSES.

179. **Liquide normal de la cavité articulaire du genou**. — Le liquide physiologique de la cavité articulaire du genou ne peut être classé ni dans le groupe des liquides séreux ni dans celui des liquides séroïdes. Ce qui a pu le faire ranger quelquefois parmi les liquides séreux, c'est que, dans les cas pathologiques les plus fréquents, à la place du liquide physiologique non albumineux, on a trouvé des liquides dont la composition était assez voisine de celle du sérum du sang.

Dans l'état normal, le liquide de la cavité articulaire du genou possède toutes les qualités d'une solution de mucine. Il est exempt d'albumine ; la chaleur ne le coagule pas ; l'acide acétique en précipite la mucine et celle-ci par une agitation légère se rassemble en une masse floconneuse blanche compacte, insoluble dans un excès d'acide acétique. Ce flocon ne se redissout pas sensiblement dans l'eau distillée, mais l'eau rendue légèrement alcaline le redissout promptement.

Le liquide normal du genou recueilli un quart d'heure après l'amputation de la cuisse d'un homme vigoureux, dont la cuisse venait d'être brisée par un projectile de

guerre (siége de Paris 1870-1871), contenait 42gr,1 de matières solides desséchées à 100° centigrades par kilogramme. Sa consistance était visqueuse, épaisse ; il ne coulait que lentement. Son poids ne dépassait pas 2 grammes.

180. **Kystes synoviaux des gaînes tendineuses.** — Le liquide des kystes synoviaux des gaînes tendineuses présente la même composition que le liquide de la cavité articulaire du genou.

1re *Observation.* — Une femme de 54 ans fut opérée le 9 mai 1871. La ponction du kyste donna 45 grammes d'un liquide presque incolore légèrement alcalin, tellement épais qu'après son refroidissement on pouvait retourner complétement le vase sans qu'il s'écoulât. Ce liquide contenait 46gr,84 de matières solides desséchées à 100° centigrades par kilogramme.

La solution de cette gelée dans l'eau distillée possédait tous les caractères d'une solution de mucine, exactement comme le liquide articulaire normal du genou et à peu près dans les mêmes proportions. Pas de traces d'albumine.

2e *Observation.* — Un homme de 35 ans fut ponctionné le 16 avril 1871. Le liquide (25 grammes) était très-épais, il coulait à la façon de la térébenthine, il avait une teinte jaune légère. Comme le liquide précédent, il était sans albumine, et constitué par de la mucine à peu près pure. Il laissait 36gr,13 de matières solides desséchées à 100° centigrades. par kilogramme, dont 8gr,4 de sels minéraux anhydres.

Le poids relativement considérable du liquide obtenu dans ces deux cas m'a permis de me rendre un compte exact de sa composition ; c'est bien un dépôt de mucine, ayant toutes les qualités de celle de la cavité articulaire du genou, au point que je suis porté à croire que ce liquide a été sécrété dans l'articulation et se trouve contenu dans un diverticulum de la cavité articulaire enkysté. La facile guérison de ces tumeurs rend bien difficile à vérifier les hypothèses que l'on peut faire sur leur origine.

3e *Observation.* — La tumeur existait au niveau de l'articulation tibio-tarsienne de la jambe droite (chez un homme de 34 ans) ; elle apparaissait depuis cinq à six mois et

semblait sans aucune communication avec la cavité articulaire. La ponction donna 9 grammes d'une gelée ferme, qui avait tous les caractères de la mucine.

La première portion du liquide était incolore ; elle laissait 38gr,82 de résidu sec par kilogramme. L'autre partie, plus difficilement extraite et d'ailleurs légèrement sanguinolente, a donné 43gr,3 de résidu desséché à 100° centigrades par kilogramme.

4e *Observation.* — 4 grammes d'un liquide de même composition, laissant 42gr,58 de résidu sec par kilogramme et entièrement composé de mucine, furent extraits d'une petite tumeur située sous les tendons des extenseurs du pied gauche, au niveau de l'articulation tibio-tarsienne, chez un gardien de la paix âgé de 37 ans.

5e *Observation.* — Un gardien de la paix, âgé de 34 ans, portait un peu au-dessus de l'extrémité inférieure du péroné gauche une petite tumeur qui avait quatre mois au moment de l'opération. L'ouverture de cette tumeur en fit sortir (la pression aidant) une gelée très-épaisse, collante aux doigts, blanche, lente à se délayer dans l'eau, plus rapide à dissoudre dans l'eau légèrement alcaline, reproduisant alors une solution de mucine. Cette matière laissait 58gr,2 de résidu sec par kilogramme ; elle possédait les caractères de la mucine brute dans un état de concentration plus grand que dans les observations précédentes.

181. **Liquides pathologiques de la cavité articulaire du genou.** — Les liquides pathologiques de l'articulation du genou ont une composition variable avec la cause qui produit l'épanchement et avec la durée de la maladie.

Dans certains cas, ce liquide est simplement séreux ou séro-fibrineux. Dans un plus grand nombre de cas, du pus et du sang s'ajoutent au sérum épanché.

Enfin, j'ai observé un mélange du liquide articulaire normal avec la sérosité. A cause de sa très-faible proportion et probablement aussi à cause de la lésion même qui le fait disparaître, le liquide articulaire physiologique n'est que rarement reconnaissable dans les épanchements articulaires pathologiques spontanés ou traumatiques.

182. **Liquides articulaires séro-muqueux.** — A la suite de courses nombreuses une femme de 45 ans vit se former dans le creux poplité une tumeur dont la première ponction fut faite le 5 octobre 1874 par M. le docteur Désormeaux. Le liquide pesait 136 grammes ; il était visqueux, extrêmement filant, partiellement précipitable par l'acide acétique. Le précipité acétique possédait tous les caractères de la mucine ; le liquide séparé du précipité de mucine était très-albumineux.

Une étude attentive de ce liquide m'a démontré qu'il était constitué par l'hypersécrétion du liquide articulaire normal, auquel était venu se joindre du sérum. Chaque kilogramme de ce liquide brut laissait 74gr,2 de résidu sec, dont 8gr,1 de sels minéraux anhydres.

La tumeur précédente avait été opéré trois mois après son apparition ; une seconde ponction eut lieu le 28 novembre 1874. Le nouveau liquide était en très-grande partie constitué par de la mucine ; il contenait une petite proportion de sérine et d'assez nombreux leucocytes ; il laissait 56gr,9 de résidu sec par kilogramme dont 8gr,6 de sels minéraux. La présence des leucocytes et leur ramollissement ont fait obstacle à un dosage des divers éléments organiques.

Ces deux liquides n'appartiennent-ils pas au groupe des kystes de gaînes tendineuses ? Cela me paraît également probable. Je rappelle, en effet, que le liquide des gaînes tendineuses et celui de la cavité articulaire du genou sont identiques ; dans le cas présent, la sérosité indiquait qu'un état inflammatoire était venu s'ajouter à l'hypersécrétion du liquide physiologique.

183. **Liquides articulaires séro-fibrineux.** — Le 7 septembre 1871 M. le docteur Laboulbène a extrait du genou droit d'un malade 32gr,5 d'un liquide séreux qui s'est pris en une masse assez compacte au bout de quelques heures, de la même façon que le liquide de la pleurésie aiguë ; une première séparation de la fibrine fut effectuée au bout de six heures, une seconde après vingt-quatre heures. Le poids total de la fibrine s'éleva à 1gr,2 par kilogramme de liquide. Celui-ci laissait 56gr,46 de résidu sec

par kilogramme, dont 8gr,6 de sels minéraux anhydres. Ni sang, ni pus ni mucine.

Le 8 octobre 1871, le genou gauche du même malade a donné 44 grammes d'un liquide également fibrineux, laissant 65gr,63 de résidu sec par kilogramme, dont 8gr,2 de sels minéraux anhydres.

184. **Liquides articulaires séreux.** — Ces liquides ont la couleur jaune de ceux de l'hydrocèle de la tunique vaginale ; quoique généralement moins chargés qu'eux de matières fixes, ils ont souvent une consistance huileuse.

Dans un liquide séreux exempt de sang et de pus j'ai constaté 64 grammes de matières sèches par kilogramme. D'autres observations m'ont donné des chiffres voisins du précédent (58gr,2 ; 55gr,62).

185. **Liquides articulaires séro-purulents et séro-sanguinolents.** — Dans un cas d'arthrite traumatique, une première ponction a extrait 45 grammes d'un liquide séreux contenant du pus et du sang. Le poids des matières fixes s'élevait à 67gr,48 par kilogramme de liquide, dont 8gr,37 de sels minéraux anhydres.

Une seconde ponction (25 jours plus tard) a donné un liquide contenant 64gr,42 de résidu sec dont 8gr,65 de sels minéraux. Ce second liquide renfermait également du sang et du pus concret sous la forme de grains de riz.

Deux ponctions pratiquées à huit jours d'intervalle dans la cavité articulaire du genou d'un malade atteint d'arthrite blennorrhagique ont donné l'une 73gr,3 de résidu sec et l'autre 79gr,04. Ces deux liquides contenaient du pus et du sang (1).

Chez un homme de 63 ans, une ponction fournit 28 grammes d'un liquide purulent. Le sérum filtré laissait 69gr,6 de résidu sec, dont 9 grammes de sels minéraux.

(1) *Bulletin de l'Académie de médecine*, juillet 1872.

CHAPITRE VII

BILE.

186. **Composition et propriétés générales.** — La bile humaine a beaucoup de ressemblance avec la bile de bœuf ; c'est un liquide jaune dans les canaux hépatiques, qui se montre dans la vésicule biliaire avec une coloration jaune orangé, brun, verdâtre et parfois presque noire. Sa densité varie de 1,022 à 1,032.

La bile contient environ 90 p. 100 de son poids d'eau (1). Elle renferme de la *mucine*, à laquelle elle doit sa viscosité ; si on l'additionne de 2 à 3 fois son volume d'alcool concentré, on précipite la mucine, et la solution biliaire devient alors facile à filtrer et à décolorer par le noir animal. Le mucus est un produit de la sécrétion des parois de la vé-

(1) D'une vésicule biliaire d'un homme mort de cirrhose du foie, j'ai extrait 12 grammes d'une *bile brune*, un peu visqueuse, laissant 221gr,3 de résidu sec par kilogramme de liquide, c'est-à-dire un poids de matières fixes double de celui que l'on observe dans l'état normal.

Dans un cas de carcinome hépatique, la vésicule biliaire renfermait 74gr,5 d'une *bile d'un vert foncé*, contenant une petite quantité de cholestérine et laissant 66gr,07 de matières fixes desséchées à 100° centigrades par kilogramme de liquide (densité, 1,022).

sicule biliaire, car la bile des canaux hépatiques est très-fluide et exempte de mucus.

La bile naturelle se putréfie rapidement dans un milieu un peu chaud; débarrassée du mucus, elle ne subit plus la fermentation putride.

La bile contient aussi de la *cholestérine*. On peut en extraire, par l'agitation directe, de la bile avec du chloroforme, évaporant le chloroforme, et reprenant le résidu sec par l'éther. Ce dernier liquide abandonne par l'évaporation des *matières grasses* et des cristaux microscopiques de cholestérine.

Outre la mucine, la cholestérine et les matières grasses et colorées qui ne forment guère qu'un demi-centième de son poids, la bile contient deux sels de soude à acides organiques, l'*acide cholique* ou *glycocholique*, et l'*acide choléique* ou *taurocholique*. Ce sont là les éléments essentiels et les plus importants de la bile. La bile des herbivores est en grande partie formée par des cholates ou glycocholates; celle des carnivores ne contient que des choléates ou taurocholates; enfin la bile de l'homme est un mélange de ces deux sels, où l'acide choléique est prédominant.

La vésicule biliaire contient accidentellement du sang, du pus, de l'albumine, des calculs; ces derniers corps seront l'objet d'un examen spécial. Les cendres de la bile contiennent des chlorures, des phosphates et souvent du fer, quelquefois même des traces de cuivre. C'est en effet par la bile que

le fer est éliminé de l'organisme pour la plus grande partie ; les matières fécales prennent une coloration noire due au sulfure de fer qui se produit dans les dernières portions de l'intestin quand ce métal devient abondant.

On rencontre quelquefois des vésicules biliaires remplies d'un liquide incolore, qui contiennent parfois des sels des acides biliaires. (Ritter, C. R., t. LXXIV, p. 813.)

En saturant la bile de bœuf de sulfate d'ammoniaque, le mucus, le pigment vert et les sels biliaires sont entièrement précipités ; le magma retenu par un filtre, on recueille un liquide incolore, très-fluide, qui ne contient plus d'acide biliaire et ne donne pas la réaction Pettenkofer.

La bile de bœuf préalablement débarrassée de son mucus par l'acide acétique donne les mêmes résultats que la bile brute si on la sature de sulfate d'ammoniaque.

187. **Acides biliaires.** — *Extraction.* — On verse de l'acétate neutre de plomb dans de la bile de bœuf tant qu'il se forme un précipité, on recueille ce précipité pour le faire servir à la préparation de l'acide cholique. Dans ce but, on l'épuise à plusieurs reprises par l'alcool bouillant, et dans la solution alcoolique on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré. Par filtration on sépare le sulfure de plomb, on concentre le liquide alcoolique pour avoir

de l'acide cholique, qu'on abandonne au repos et qui finit par se prendre très-lentement en une masse cristalline. Ce produit a besoin d'être purifié, et ce n'est guère qu'en opérant sur de grandes masses de bile de bœuf que l'on peut espérer un produit rigoureusement pur.

188. L'*acide cholique* $C^{52}H^{43}AzO^{12}$ est soluble dans 300 fois son poids d'eau froide environ, il se dissout bien dans l'alcool, et l'évaporation de ce dissolvant le laisse sous la forme d'une masse résinoïde. Il se dissout très-peu dans l'éther. Il se dissout aisément dans les solutions alcalines. Les acides biliaires et leurs sels alcalins dévient à droite le plan du rayon de la lumière polarisée circulairement.

189. *Cholate de soude.* — Le sel naturel de la bile peut être séparé de la bile de bœuf par le procédé suivant : la bile évaporée à siccité au bain-marie après avoir été mélangée avec du noir animal lavé est traitée par l'alcool absolu; la solution alcoolique filtrée, additionnée d'une petite quantité d'éther anhydre, puis abandonnée à elle-même, donne un dépôt poisseux verdâtre. On sépare de ce précipité le liquide qui le surnage, puis on le traite par l'éther qui donne un nouveau précipité, lequel prend peu à peu la forme d'aiguilles cristallines; ce composé, que l'on désigne sous le nom de bile cristallisée de Plattner, est du cholate de soude. L'acide sulfurique en sépare de l'acide cholique cristallisé, mais encore impur.

Ce cholate de soude ne cristallise souvent qu'au bout d'une année et plus, et cette lenteur à prendre la forme cristalline s'observe également avec l'acide cholalique et l'acide cholique.

190. *Acide choléique.* — La bile de bœuf en fournit très-peu, il faut avoir recours à la bile d'un carnivore, qui en est exclusivement formée, ou à la bile de l'homme qui en contient beaucoup ; la bile du bœuf, dépouillée des cholates qu'elle contenait par l'acétate neutre de plomb, peut donner de l'acide choléique si on la précipite par du sous-acétate de plomb additionné d'ammoniaque, tant qu'il se forme un précipité. Ce choléate de plomb impur, mis en suspension dans l'alcool, puis traité par un courant d'hydrogène sulfuré, donne un précipité de sulfure de plomb et une solution d'acide choléique, il ne reste plus qu'à chasser l'alcool par évaporation. La bile humaine traitée de la même façon donne aussi de l'acide choléique.

L'acide choléique $C^{52}H^{45}AzO^{14}S^2$ est un liquide que l'on peut dessécher complétement dans le vide et pulvériser. Il se dissout bien dans l'eau et dans les alcalis ; les choléates alcalins ne précipitent pas la solution d'azotate d'argent même en présence de l'ammoniaque, mais une partie de l'argent se réduit à l'état métallique. Cet acide est remarquable par la forte proportion de soufre qui entre dans sa composition, et par les dédoublements auxquels il donne lieu. L'acide choléique dévie comme

l'acide cholique à droite le plan du rayon polarisé.

L'acide choléique ne cristallise pas, mais son sel de soude cristallise en aiguilles.

191. **Dédoublement des acides cholique et choléique.** — L'acide cholique soumis pendant plusieurs heures à l'action d'une solution bouillante d'un alcali caustique, la potasse ou la baryte, ou à celle d'un acide énergique, l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique, se dédouble en acide cholalique et glycocolle ou sucre de gélatine :

$$\underbrace{C^{52}H^{43}AzO^{12}}_{\text{Acide cholique.}} + 2HO = \underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{Acide cholalique.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}}.$$

L'acide choléique se transforme lentement au contact des alcalis bouillants en acide cholalique et en taurine :

$$\underbrace{C^{52}H^{45}AzO^{14}S^{2}}_{\text{Acide choléique.}} + 2HO = \underbrace{C^{4}H^{7}AzO^{6}S^{2}}_{\text{Taurine.}} + \underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{Acide cholalique.}}.$$

192. **Taurine**, $C^4H^7AzS^2O^6$. — Ce corps, éminemment remarquable par la grande proportion de soufre qu'il renferme, résulte du dédoublement de l'acide choléique par les acides et par les alcalis. Il se présente en prismes à 4 ou à 6 côtés terminés par des pyramides, neutres au tournesol, solubles dans 15,5 parties d'eau à la température de 12°, beaucoup plus solubles à chaud, à peu près insolubles dans l'alcool et dans l'éther froid, très-peu solubles dans l'alcool bouillant. Ces cristaux résistent bien à une température de 220° et plus, même en présence d'un alcali ou d'un acide.

La taurine existe libre dans le suc musculaire de certains mollusques et dans le suc de la langue.

Pour l'obtenir, on prend la bile d'un carnivore, on la fait bouillir pendant plusieurs heures avec de l'acide chlorhydrique. Cela fait, on filtre pour séparer des produits rési-

noïdes, on évapore au bain-marie jusqu'à siccité, on épuise le résidu par de l'alcool absolu, enfin la partie insoluble dans l'alcool est dissoute dans l'eau bouillante qui abandonne la taurine en se refroidissant. Comme elle n'est pas précipitable par l'acétate neutre de plomb, on peut la purifier en la dissolvant dans l'eau bouillante, ajoutant de l'acétate de plomb, filtrant, enlevant l'excès de plomb de la liqueur par un courant d'hydrogène sulfuré, et évaporant la solution. Le résidu, lavé à l'alcool absolu et à l'éther, dépose de beaux cristaux de taurine quand on le fait cristalliser dans l'eau bouillante.

193. *Acide cholalique*, $C^{48}H^{40}O^{10}$. — L'acide cholalique résulte du dédoublement artificiel des acides biliaires par les alcalis caustiques ; il existe dans les excréments de l'homme et de la plupart des animaux. Il peut être obtenu amorphe ou cristallisé, il est presque insoluble dans l'eau froide, très-peu soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool et dans l'éther. Chauffé avec l'acide chlorhydrique concentré, il donne de la *dyslysine* $C^{48}H^{36}O^{6}$. Ce dernier corps amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool, et à peine soluble dans l'éther, donne les réactions des acides biliaires.

194. **Caractère important commun aux divers acides biliaires. — Réaction Pettenkofer.** — Les acides biliaires et la plupart de leurs dérivés (acides cholalique, paracholique, choloïdique) sont aisément caractérisés par la réaction suivante : les solutions des acides biliaires ou de leurs sels alcalins additionnées de quelques gouttes d'une solution de sucre de canne (1 partie de sucre et 4 parties d'eau), puis peu à peu de la moitié aux deux tiers de leur volume d'acide sulfurique concentré, donnent, par l'agitation du mélange à l'aide d'une baguette de verre, une coloration d'abord

rouge, puis d'un *beau violet pourpre*. Il faut que le mélange soit échauffé vers 60° à 70° pour que la réaction se produise. Si donc le mélange d'acide sulfurique et du liquide biliaire ne s'échauffait pas assez parce que l'on aurait employé de l'acide sulfurique trop faible, il faudrait élever doucement la température du mélange. Il faut éviter que la température dépasse sensiblement 60° parce que le mélange brunirait et que la réaction ne se produirait plus nettement.

Le sucre de canne peut être remplacé par la glycose, par le sucre interverti et par différentes autres matières sucrées.

La réaction de Pettenkofer est gênée par la présence des matières albuminoïdes. Il faut donc opérer sur des liquides privés d'albumine par une addition suffisante d'acide et l'ébullition, et mieux encore par l'alcool. La solution alcoolique évaporée à siccité, puis reprise par l'eau, servira à produire la réaction.

L'alcool amylique, l'acide oléique, quelques produits résineux donnent une réaction analogue à celle des acides biliaires, en l'absence de ceux-ci, mais avec une moins grande netteté, et ces produits n'existent ordinairement pas dans les mélanges où l'on recherche les acides biliaires.

La réaction Pettenkofer est aussi empêchée si le liquide sur lequel on opère contient des substances oxydantes et particulièrement des azotates (Hup-

pert). Un grand excès de chlorures pourrait donner à la réaction une teinte rougeâtre (Pettenkofer). Le sulfate d'ammoniaque n'y fait point obstacle.

195. **Recherche des acides biliaires dans l'urine.** — Les acides biliaires passent quelquefois en petite quantité dans les urines. Voici comment il faut opérer pour en manifester la présence : évaporez environ 500 grammes d'urine à siccité, traitez le résidu par l'alcool à 86° et filtrez pour séparer la plus grande partie des sels. Évaporez la solution alcoolique à siccité, reprenez le résidu avec de l'alcool absolu, filtrez, évaporez à siccité. Ce nouveau résidu est à peu près complétement dépourvu de sels minéraux, reprenez-le par l'eau distillée et versez du sous-acétate de plomb en évitant d'en verser un excès. Au bout de douze heures, recueillez le précipité, lavez-le, desséchez-le partiellement entre des feuilles de papier à filtre, épuisez-le par l'alcool bouillant, ajoutez du carbonate de soude au liquide, évaporez à siccité et traitez le résidu par l'alcool absolu. Vous dissoudrez ainsi une combinaison des acides biliaires avec la soude. En évaporant l'alcool et reprenant par l'eau distillée, vous aurez une solution qui se prêtera parfaitement à la réaction Pettenkofer. Quelques grammes de cette solution, chauffés avec l'acide sulfurique étendu additionné d'une ou deux gouttes de solution de sucre, donnent

aussi très-nettement la coloration violet-pourpre qui est si caractéristique.

196. Matières colorantes de la bile et des calculs biliaires. — Ces matières sont assez nombreuses, bien que toutes ne soient pas connues, elles semblent dériver d'une matière unique, la bilirubine, laquelle se transforme au contact de l'air et de divers agents en d'autres corps qui diffèrent entre eux tant par leur couleur que par leur solubilité dans les dissolvants neutres. Ces matières se rencontrent aussi dans des proportions diverses dans les divers liquides de l'économie chez les ictériques, même dans les épanchements séreux accidentels (hydrocèle, etc.). Toutes ces matières produisent au contact de l'acide azotique chargé de vapeurs nitreuses une succession de colorations qui servent à en caractériser la présence. Elles sont toutes insolubles dans l'eau.

197. **Bilirubine**, $C^{32}H^{18}Az^{2}O^{6}$. — Cette matière colorante est désignée souvent sous les noms de *bilifulvine*, *cholépyrrhine*, de *biliphéine* ; elle n'existe qu'en très-petite quantité dans la bile humaine, à l'état libre ; elle forme à elle seule la plus grande partie de certains calculs biliaires, elle s'y trouve combinée avec la chaux et la magnésie. Elle passe dans l'urine et dans le sang des ictériques, elle se trouve normalement dans le contenu de l'intestin grêle. (Voir *cholétéline*, *urobiline*.)

Extraction. — La bile faiblement acidulée par l'acide chlorhydrique, puis agitée avec une proportion considérable de chloroforme, cède à ce liquide de la bilirubine. Le chloroforme se colore en jaune orangé, on retire par la distillation la plus grande partie du chloroforme, on ajoute de l'alcool au résidu, la bilirubine se précipite. Redissoute dans le chloroforme, on la précipite encore une fois par l'alcool, enfin on la lave à l'éther et à l'alcool pour la débarrasser des dernières traces de biliprasine et de matières grasses, puis on la fait cristalliser dans le chloroforme.

L'urine des ictériques peut fournir aussi de la bilirubine quand on la traite dans les mêmes conditions.

La bile sèche traitée par le sulfure de carbone cède de la bilirubine à ce liquide.

Pour l'extraire des calculs biliaires, on réduit ceux-ci en poudre, on les traite tout d'abord par l'éther alcoolisé qui enlève la cholestérine et les matières grasses. Cela fait, on épuise le résidu par l'eau chaude, qui dissout les sels solubles et les matières extractives. Il reste une combinaison de bilirubine avec la chaux et la magnésie : en traitant celle-ci par l'acide chlorhydrique étendu, on dissout la chaux, la magnésie, et l'on isole la bilirubine. Pour la purifier, on la traite, après dessiccation, par le chloroforme bouillant, on filtre la solution bouillante, on la distille pour retirer le chloroforme, puis

on soumet le résidu à l'action de l'alcool absolu, enfin de l'éther. Redissoute dans le chloroforme, on évapore cette nouvelle solution jusqu'à ce qu'elle commence à se troubler et l'on en précipite la bilirubine par l'alcool.

La bilirubine est une poudre d'un jaune orangé que l'on peut obtenir cristallisée en prismes orthorhombiques, microscopiques, très-nets, d'une couleur rouge orangé, quand on laisse évaporer très-lentement sa solution chloroformique sur une lame de verre. Insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'éther, très-peu soluble dans l'alcool, elle se dissout beaucoup mieux dans le chloroforme, surtout à chaud; elle se dissout également dans la benzine et le sulfure de carbone. Ses solutions chloroformiques ou alcalines possèdent un pouvoir colorant immense.

La bilirubine se dissout bien dans les solutions alcalines, elle forme avec les oxydes de véritables combinaisons. En mélangeant une solution de bilirubine dans l'ammoniaque avec un sel soluble (chlorure ou azotate) de chaux, baryte, plomb, etc., on obtient les combinaisons métalliques correspondantes. Ces composés sont insolubles dans l'eau, l'alcool, l'éther et le chloroforme; la bilirubine y joue le rôle d'acide.

Les solutions alcalines de bilirubine, la solution ammoniacale surtout, verdissent promptement à l'air en donnant de la biliverdine.

La solution de bilirubine dans le chloroforme devient rapidement verte, si le chloroforme renferme des produits chlorés qui le colorent en jaune. Aussi l'addition ménagée de l'eau bromée à une solution chloroformique de bilirubine donne-t-elle lieu à la réaction Gmelin et aux belles colorations du vert au rouge et au jaune.

Caractères distinctifs de l'hématoïdine et de la bilirubine. — Pour beaucoup d'auteurs l'hématoïdine et la bilirubine ne sont qu'un seul et même corps. Pour MM. Holm et Staedeler, ces deux corps sont différents. L'hématoïdine qui a servi comme point de comparaison avait été retirée des corps jaunes de la vache par le chloroforme et obtenue en cristaux microscopiques. Voici le résumé de leurs caractères distinctifs :

	HÉMATOÏDINE.	BILIRUBINE.
1. Dissolution dans le sulfure de carbone..................	Rouge.	Jaune.
2. Éther......................	Soluble.	Insoluble.
3. Alcalis.....................	Insoluble.	Soluble.
4. Solution chloroformique traitée par les alcalis..........	Conserve sa couleur et l'hématoïdine.	Devient incolore et cède sa bilirubine au liquide alcalin.
5. La solution alcoolique traitée par l'acide azotique nitreux....	Est décolorée.	Se colore en vert, puis en bleu et en rouge.

La réaction 4 peut servir à séparer ces deux principes l'un de l'autre.

198. **Biliverdine**, $C^{32}H^{20}Az^2O^{10}$. — La biliverdine est un produit d'oxydation de la bilirubine, elle

se forme quand on expose à l'air une solution alcaline de bilirubine. On opère dans un vase plat pour rendre la surface d'oxydation aussi grande que possible, et, au bout d'un certain temps, on verse de l'acide chlorhydrique, on lave le précipité à l'eau, puis on le traite par l'alcool bouillant qui dissout la biliverdine et laisse indissoute la bilirubine inaltérée. La solution alcoolique donne par évaporation une matière amorphe, verte, qui se dissout dans les solutions d'alcalis et les colore en vert. L'acide acétique cristallisable dissout la biliverdine; vient-on à étendre d'eau la solution acétique, elle dépose des petits cristaux feuilletés verts. L'action oxydante de l'air a transformé la bilirubine en biliverdine, et, par un effet contraire, l'action réductrice de l'acide sulfureux peut ramener au jaune une solution bouillante de biliverdine. Elle se dissout dans les solutions alcalines qu'elle colore en brun, et l'addition d'un acide la fait déposer avec sa couleur verte, mais avec le temps les solutions alcalines de biliverdine donnent de la biliprasine. La biliverdine se dissout dans le chloroforme et dans l'éther.

La biliverdine n'existe pas à l'état libre dans les calculs biliaires ; on peut s'en convaincre en faisant macérer dans l'alcool les fragments verdâtres, jaunâtres, les débris de calculs biliaires : l'alcool ne se colore pas en vert. Le dépôt verdâtre qu'on obtient avec certaines urines ictériques en contient une

quantité notable, quelquefois même l'addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique à une urine ictérique détermine immédiatement le dépôt d'une quantité assez considérable de biliverdine.

199. **Bilifuscine**, $C^{32}H^{20}Az^{2}O^{8}$. — Elle accompagne la bilirubine et s'obtient en même temps qu'elle. La solution chloroformique qui contient ces deux matières est évaporée, et le résidu repris par l'alcool absolu cède la bilifuscine à ce liquide, tandis que la bilirubine reste indissoute. Quelques lavages à l'éther enlèvent les matières grasses. Cette matière est presque noire en masse, et donne une poudre brune qui ne se dissout bien que dans l'alcool. Elle se dissout aisément aussi dans les solutions alcalines qu'elle colore en rouge-brun ; comme la bilirubine, elle donne des combinaisons métalliques par double décomposition, et les acides énergiques la séparent de ses combinaisons.

200. **Biliprasine**, $C^{32}H^{22}Az^{2}O^{12}$. — A la surface de certains calculs biliaires et surtout dans ces masses noirâtres pultacées que l'on trouve dans les conduits biliaires, quand une cause quelconque a fait depuis longtemps obstacle à l'écoulement naturel de la bile, on rencontre une matière d'un noir verdâtre, qui, desséchée, est brillante, friable, insoluble dans l'eau, l'éther, le chloroforme. Pour l'isoler de la bilirubine qu'elle accompagne fréquem-

ment, on traite le calcul pulvérisé successivement par l'éther, l'eau, l'acide chlorhydrique et le chloroforme. La biliprasine reste dans le résidu insoluble ; on traite celui-ci par l'alcool, on filtre, on évapore, et on lave la biliprasine avec de l'éther, puis avec du chloroforme. Ses solutions alcalines ont une coloration brune.

201. **Bilihumine.** — Quand un calcul biliaire a été épuisé successivement par l'éther, l'eau, l'acide chlorhydrique, le chloroforme, l'alcool, il reste souvent une matière brune, soluble dans l'ammoniaque et la soude caustique, et que l'on peut précipiter par les acides. Ce corps est insuffisamment étudié, il brunit de plus en plus à l'air, et c'est en vain que l'on essaie d'arriver à un produit nettement défini en répétant les dissolutions dans les alcalis, les précipitations consécutives par un acide et les lavages aux dissolvants neutres. Les solutions alcalines de bilifuscine, abandonnées à l'air, donnent aussi des produits humiques.

La bilirubine seule cristallise et possède des caractères exactement définis. La biliverdine et la biliprasine ne se distinguent guère que par la manière dont elles se comportent vis-à-vis de l'éther qui dissout la biliverdine seulement ; la facilité avec laquelle la biliverdine donne de la biliprasine les fait aisément confondre, et leur purification absolue en devient très-difficile. Ces deux corps don-

nent d'ailleurs très-nettement la réaction Gmelin, ce qui suffit pour les besoins cliniques.

202. TABLEAU RÉSUMANT LES PRINCIPALES PROPRIÉTÉS DES MATIÈRES COLORANTES DE LA BILE.

+ = *soluble*, — = *insoluble.*

	ALCOOL.	ÉTHER.	CHLOROFORME.	COULEUR de LA POUDRE.	COULEUR DE LA SOLUTION ammoniacale.
Bilirubine....	—	—	+	rouge	rouge orangé
Biliverdine ..	+	+	+	vert foncé	beau vert
Biliprasine...	+	—	—	verdâtre	verdâtre
Bilifuscine ..	+	—	+	brune	brune
Bilihumine...	—	—	—	brunâtre	noirâtre.

203. **Caractère important commun aux diverses matières colorantes de la bile. Réaction Gmelin.** — Les diverses matières colorantes de la bile ont une réaction commune qui sert à caractériser la présence de l'une ou de plusieurs d'entre elles dans un liquide ; cette réaction a été découverte par Gmelin.

Dans un verre à expérience à fond très-conique versez de l'acide azotique contenant des vapeurs nitreuses (acide azotique exposé au soleil), puis faites glisser lentement le long des parois inclinées du verre la liqueur à essayer à la surface de l'acide.

Au bout de quelques secondes de repos, vous observerez au contact de l'acide une série de couches colorées de haut en bas en *vert*, *bleu*, *violet*, *rouge*, *jaune*. Peu à peu ces couches disparaîtront, et la liqueur n'aura plus qu'une couleur jaune orangé. En opérant avec soin sur des liquides assez riches en matières colorées biliaires, ces couches sont bien distinctes et éminemment caractéristiques. Mais, pour que l'observation soit concluante, il faut de toute nécessité constater la couche *verte* et la couche *violette*. La couche bleue est rarement bien nette. Une simple coloration rouge ou violacée ne serait pas décisive, puisque l'indicane la donne, et que l'acide azotique colore assez fortement en rouge des urines absolument dépourvues de pigment biliaire.

On peut faire réagir l'acide azotique sur une solution chloroformique; l'acide surnage le chloroforme et la réaction se fait de haut en bas.

Il ne faut pas opérer avec une solution alcoolique, parce que l'action de l'acide azotique sur l'alcool est énergique et donne une coloration verte qui pourrait induire en erreur.

On peut remplacer l'acide azotique par un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique.

Avec l'urine, il faut éviter un acide trop chargé de vapeurs nitreuses, à cause de la rapide décomposition de l'urée par l'acide hypoazotique et de l'effervence qui en est la conséquence.

204. **Calculs biliaires, généralités.** — Les calculs biliaires se trouvent dans les conduits biliaires, dans la vésicule biliaire, et même dans le contenu de l'intestin.

On les rencontre quelquefois en nombre considérable, constituant une véritable *gravelle hépatique;* quand ils sont très-nombreux dans la vésicule, ils offrent souvent des formes polyédriques. Ils ont fréquemment un noyau de mucus, de sang ou de matière colorante.

Les éléments principaux qui les constituent sont : la cholestérine, les matières colorantes biliaires (bilirubine, biliprasine, bilifuscine, bilihumine), la la chaux, la magnésie, leurs carbonates, enfin du mucus et quelques sels.

Il y en a deux espèces principales : ceux de la première espèce sont presque exclusivement formés par de la cholestérine ; ceux de la seconde par des matières colorantes biliaires. Enfin, on pourrait faire un troisième groupe des calculs constitués par un mélange de cholestérine et des matières colorées.

Les calculs de cholestérine sont les plus légers, mais ils sont toujours plus lourds que l'eau, souvent blanchâtres, à cassure rayonnée, brillante ; quelques-uns d'entre eux contiennent à peine quelques centièmes de matière étrangère à la cholestérine. Ces calculs ont tantôt la forme arrondie, et les aiguilles de cholestérine partent du centre comme

les rayons d'une sphère ; tantôt ils sont allongés et les aiguilles partent d'un axe longitudinal.

Les calculs de matières colorées sont les plus lourds et perdent aussi le plus à la dessiccation. Ils sont souvent noirâtres à la périphérie, verdâtres, et leur intérieur est plus particulièrement brun, jaune foncé, acajou, souvent à structure rayonnée. Les matières colorées qui entrent dans leur composition ne sont généralement pas libres, mais combinées à la chaux, à la magnésie, et accompagnées par les carbonates de ces bases. Les couches concentriques d'un même calcul revêtent souvent des couleurs très-différentes suivant la nature du principe coloré qui s'est déposé.

205. Analyse des calculs biliaires. — Pour séparer les divers éléments qui entrent dans la composition d'un calcul, et en apprécier la quantité, pulvérisez-le et portez à l'étuve chauffée vers 100° à 110° un poids déterminé de la poudre ; quand le résidu ne perdra plus de son poids, la différence de ce poids avec le poids primitif indiquera la perte d'eau.

Une prise d'essai d'un poids exactement déterminé de poudre desséchée, traitée par l'eau bouillante, cédera à ce liquide la petite quantité de bile qui l'imprégnait. L'évaporation du liquide en indiquera la quantité, presque nulle dans la plupart des cas.

La prise d'essai, de nouveau desséchée, est épuisée à son tour par un mélange à volumes égaux

d'alcool très-concentré et d'éther pur; le liquide laisse, en s'évaporant, la cholestérine qu'on dessèche vers 100°.

Pour isoler les matières colorantes, on traite le résidu dépouillé de toute la cholestérine par de l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout les phosphates, la chaux, la magnésie, et met les matières colorées en liberté. Il se fait très-souvent une effervescence vive qui décèle la présence des carbonates terreux. En jetant le tout sur un filtre, on obtient d'une part une solution chlorhydrique des éléments minéraux, et d'autre part un précipité formé par l'ensemble des matières colorées.

Ce précipité bien lavé à l'eau distillée, puis desséché, cédera au chloroforme bouillant la bilirubine et la bilifuscine. En faisant agir l'alcool absolu sur le résidu laissé par l'évaporation du chloroforme, on dissoudra la bilifuscine et la biliverdine.

La partie non dissoute par le chloroforme sera traitée à son tour par l'alcool et par l'éther, pour enlever la biliverdine et la biliprasine (198, 200).

La partie insoluble dans ces dissolvants neutres peut être considérable, elle renferme de la bilihumine que l'on dissoudra avec un alcali (ammoniaque et mieux soude caustique) en solution pas trop concentrée; l'addition consécutive d'un acide séparera la bilihumine de la liqueur filtrée. L'histoire des matières colorantes biliaires contient les détails nécessaires à la purification de ces produits.

La solution chlorhydrique évaporée et chauffée graduellement au rouge sombre pour détruire la matière organique, puis redissoute dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, donne parfois un précipité noir de sulfure de cuivre quand on la fait traverser par un courant d'hydrogène sulfuré ; on a rarement signalé la présence de ce métal dans la bile. On trouve presque toujours du fer dans la bile, ce métal semble faire partie intégrante des matières colorées biliaires, comme il accompagne la matière colorée du sang. La liqueur chlorhydrique servira à doser la chaux, la magnésie, l'acide phosphorique d'après les données du chapitre *Substances minérales*.

206. **Urine ictérique**. — Dans l'état normal, l'urine ne renferme aucune trace des matières colorantes de la bile. Des causes que nous n'avons pas à examiner ici font passer dans le sang et dans l'urine les éléments de la bile et plus particulièrement les matières colorées.

Dans la fièvre bilieuse dite hématurique des pays chauds (au Sénégal tout particulièrement), l'urine prend une coloration noire ou brunâtre qui lui donne l'aspect d'un liquide sanguinolent. Elle ne contient pourtant pas de sang, mais une quantité assez considérable de pigments biliaires et d'acides biliaires.

L'urine ictérique est jaune, brune, verdâtre. En général, les urines fortement alcalines (riches en

carbonate d'ammoniaque au moment de la miction) sont jaunes ou d'un brun orangé ; les urines fortement acides sont plus ou moins verdâtres. L'addition de l'acide chlorhydrique amène quelquefois la précipitation d'une partie de la matière colorante et celle de l'acide urique que l'on obtient plus particulièrement dans cette circonstance en cristaux volumineux.

L'urine jaune ou orangée cède de la bilirubine au chloroforme, quand on l'agite avec ce liquide après l'avoir légèrement acidulée avec de l'acide chlorhydrique. Mais le chloroforme ne donne pas toujours des résultats bien nets, quand il n'existe que des traces de bilirubine, et surtout quand les autres matières colorées prédominent. L'agitation de l'urine ictérique avec de l'éther amène quelquefois à sa surface une couche de liquide éthéré coloré en vert, mais ce moyen est encore bien imparfait ; il est d'ailleurs facile de se convaincre par le tableau que ni la bilirubine, ni la biliprasine pure ne peuvent être séparées de ce dissolvant ; il n'entre guère en dissolution dans l'éther que de la biliverdine et des matières encore mal étudiées ; souvent ce liquide ne donne aucun résultat positif avec une urine ictérique assez chargée de principes colorants.

Les dissolvants neutres donnant des résultats insuffisants, on a cherché à précipiter les matières colorées à l'état de combinaisons avec la chaux ou la magnésie, en faisant bouillir l'urine

avec ces oxydes. En reprenant le précipité par l'alcool additionné d'acide sulfurique, on obtient une solution verte ; celle-ci évaporée laisse un résidu verdâtre sur lequel on peut produire la réaction de Gmelin.

Dans la plupart des cas, j'agis de la façon suivante : l'urine ictérique est précipitée par l'acétate neutre de plomb ; le précipité recueilli sur un filtre, lavé à l'eau distillée, repris par l'eau ammoniacale, fournit une solution qui abandonne par l'évaporation un mélange de bilirubine qui se dépose tout d'abord, de biliverdine provenant de son altération, et des diverses matières vertes qui l'accompagnent. Il suffit de soumettre ce mélange à l'action des réactifs neutres, après addition de quelques gouttes d'acide, pour isoler les différentes matières colorées qui s'y trouvent.

Dans les solutions alcalines les matières colorantes biliaires s'altèrent assez rapidement, et la bilirubine donne aisément de la biliverdine ; cette transformation devient surtout sensible quand l'urine est d'un jaune orangé ; le précipité plombique est jaune, sa solution ammoniacale donne par évaporation rapide un précipité rouge orangé de bilirubine, mais les derniers produits de l'évaporation sont brun verdâtre, et d'autant plus verdâtre qu'ils ont séjourné plus longtemps à l'air.

L'urine ictérique est encore reconnue de la façon suivante : on ajoute à l'urine quelques gouttes

d'acide azotique, de manière à la colorer en vert ; on fait glisser ensuite sur les parois du verre qui contient ce mélange de l'acide sulfurique concentré (1 à 2 gr.) ; peu à peu on voit la masse liquide prendre les diverses colorations de la réaction Gmelin (Brücke).

La matière verte précipitée en quantité considérable d'une urine ictérique par l'addition de l'acide azotique pur, donne des cendres ferrugineuses.

207. *Liquides ictériques albumineux.* — L'urine à la fois albumineuse et ictérique, coagulée par la chaleur après acidulation légère par l'acide acétique, donne un précipité albumineux qui retient une notable partie de la matière colorante. Le liquide filtré, dépourvu d'albumine, peut être essayé par l'acide azotique, sans que l'on ait à craindre que la coagulation de l'albumine par l'acide azotique masque la réaction.

Quand il s'agit d'une liqueur séreuse (hydrocèle) très-riche en matière albumineuse, je préfère précipiter celle-ci par trois fois son volume d'alcool. La liqueur séparée du précipité est évaporée à siccité ; le résidu repris de nouveau par l'alcool, l'éther, le chloroforme, cède à ces liquides des principes colorés, et par leur évaporation on obtient des résidus avec lesquels on peut produire la réaction Gmelin.

208. **Urobiline et hydrobilirubine.** — En

traitant la bilirubine en solution dans une lessive faible de potasse ou de soude caustique par l'amalgame de sodium, de manière à faire agir l'hydrogène dit naissant sur la bilirubine, M. R. Maly (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXI, p. 368) a séparé de ce nouveau liquide, par une addition d'acide chlorhydrique, un pigment qui a beaucoup de ressemblance avec la bilirubine. Il en diffère, car il est soluble dans l'alcool et fort peu soluble dans l'eau ; ses solutions aqueuses deviennent rouges par l'addition d'un acide. Au spectroscope, il offre en solution acide une bande d'absorption intense entre le vert et le bleu (entre *b* et F de Fraünhofer) ; sa solution alcaline montre la même bande d'absorption, un peu plus faible et plus sur la gauche.

Ce pigment a reçu le nom d'*hydrobilirubine*. Sa solution ammoniacale additionnée de chlorure de zinc (avec assez d'ammoniaque pour qu'il n'y ait pas de précipité) devient rose et acquiert une fluorescence verte d'une grande netteté. La bande d'absorption est alors la même que pour les solutions alcalines, mais beaucoup plus noire.

L'hydrobilirubine ne donne pas la réaction Gmelin par l'acide azotique.

L'hydrobilirubine est précipitée par l'eau de sa solution alcaline ou sulfurique. L'éther, le chloroforme, l'acide acétique, les hydrocarbures la dissolvent. Le phosphate de soude et le glycocholate de soude augmentent sa solubilité. Son sel baryti-

que est soluble. L'hydrobilirubine résiste à la température de 100° centigrades sans se décomposer ; elle n'est pas volatile.

Dans la préparation de l'hydrobilirubine, la biliverdine peut remplacer la bilirubine.

L'hydrobilirubine contient 1,5 p. 100 de carbone en moins et à peu près autant d'hydrogène que la bilirubine.

209. Urines rouges hépatiques (*Urines hémaphéiques*). — L'*hémaphéine* n'est pas un principe immédiat défini ; c'est le nom donné par Franz Simon (1) à une matière brune résultant de la décomposition de l'hématine du sang. Bien que cette hémaphéine ne soit qu'un mélange en proportions variables des dérivés des matières colorantes du sang, on s'est imaginé d'appeler *urines hémaphéiques* les urines de couleur rouge, souvent troubles, qui déposent un sédiment de couleur acajou, quelquefois de couleur rouille de fer, parce que l'on supposait que leur principe colorant était l'hémaphéine.

Ces urines dites hémaphéiques prennent ordinairement une couleur rouge violacée quand on les étend de deux ou trois fois leur volume d'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique donne à peu près la même teinte ; l'*acide azotique les rougit fortement en leur communiquant une teinte acajou ou rouge hyacinthe*.

(1) *Medicin. Chemie*, t. I, p. 323.

Quand le pigment rouge est abondant, il se dépose quelquefois pendant le refroidissement de l'urine en assez grande proportion pour que la coloration du liquide en soit notablement affaiblie. L'acide acétique augmente le dépôt dans une proportion très-manifeste ; dans ce cas surtout le pigment est mélangé à de l'acide urique qui le fixe avec opiniâtreté et le cède difficilement à l'alcool. L'eau dissout un peu ce pigment, surtout l'eau alcaline ; l'alcool est de beaucoup un meilleur dissolvant, la solution a la couleur rouge du bois d'acajou.

Dans la première édition de ce livre j'ai établi expérimentalement que cette matière, tout en ayant beaucoup de points de ressemblance avec la bilirubine, en était néanmoins distincte : 1° par sa solubilité dans l'eau et dans l'alcool ; 2° parce que ses solutions dans la potasse caustique ne verdissent pas à l'air ; 3° parce qu'en faisant agir lentement l'acide azotique on ne produit pas la réaction Gmelin ; 4° parce que son pouvoir colorant est infiniment moindre que celui de la bilirubine. J'avais constaté ces caractères différentiels sur un assez grand nombre d'urines pour les considérer comme constants.

Je n'hésitai pas à dire que cette matière colorante provenait du foie, et non pas du sang. La clinique appuyait mon opinion ; je ne rencontrais ces urines rouges que chez des personnes dont le foie était le siége d'une affection organique (cirrhose, car-

cinome) ou tout au moins d'une congestion plus ou moins intense. Souvent aussi, comme dans certaines pneumonies, le foie n'était congestionné que secondairement.

La présence, assez rare du reste, d'une petite quantité d'albumine dans ces urines les a fait quelquefois prendre pour des urines sanguinolentes. Le microscope appliqué à l'examen du sédiment peut seul empêcher cette erreur. Avec un peu d'habitude il est facile de ne pas confondre ces urines rouges avec les urines sanguinolentes dont la teinte n'est pas la même. On conçoit d'ailleurs que l'on puisse avoir à traiter un mélange de ces deux espèces de liquides.

Désormais, je substituerai à cette expression *urines hémaphéiques* celle d'*urines rouges hépatiques*, qui réserve complétement la question d'interprétation.

210. Pour obtenir le *pigment des urines rouges hépatiques*, ajoutez à l'urine acidulée assez de sulfate d'ammoniaque pur pour qu'il y ait encore un petit excès de ce sel, alors que la liqueur est revenue à la température du milieu ambiant. Favorisez la dissolution en agitant le mélange à plusieurs reprises à l'aide d'une baguette de verre, puis recevez le liquide trouble sur un filtre. Le liquide s'écoulera presque entièrement décoloré, et le pigment restera sur le filtre.

Tantôt le pigment rouge est entièrement dissous,

tantôt il est déjà partiellement précipité. Le mode opératoire reste absolument le même, que l'urine soit trouble ou qu'elle soit limpide.

Si vous abandonnez au repos le mélange d'urine rouge hépatique et de sulfate d'ammoniaque, au bout d'un certain temps vous recueillerez le pigment flottant dans la couche supérieure du liquide. Dans d'autres cas, le pigment se rassemble au fond du verre ; on décante alors la plus grande partie du liquide surnageant.

Le pigment rassemblé sur le filtre a une couleur jaunâtre qui rappelle celle de l'hydrate de peroxyde de fer. Quand le liquide est complétement égoutté, essorez le filtre entre des feuilles de papier à filtrer, sans lui faire subir un lavage préalable à l'eau distillée, qui dissoudrait à la fois le pigment et le sulfate d'ammoniaque qui l'imprègne. Ce lavage n'est praticable qu'avec une solution aqueuse saturée de sulfate d'ammoniaque.

Le filtre sec cède à l'alcool concentré le pigment jaunâtre ; la solution alcoolique peut être évaporée à siccité à une basse température ; en reprenant le résidu sec par l'alcool absolu on laisse indissoutes quelques traces de sulfate d'ammoniaque.

La solution alcoolique du pigment rouge hépatique examinée au spectroscope donne une large raie d'absorption qui comprend une grande partie du bleu, comme l'urobiline ou hydrobilirubine (208).

Le sulfate d'ammoniaque sépare également les

pigments biliaires de l'urine ; en faisant agir sur le filtre des dissolvants appropriés (chloroforme, éther, alcool, benzine), on sépare ces pigments les uns des autres (bilirubine, biliverdine, etc.).

Il est avantageux dans tous les cas d'opérer sur un liquide franchement acide ; 1 *gramme d'acide sulfurique ordinaire est suffisant par litre de liquide déjà naturellement acide.*

211. Les urines rouges hépatiques contiennent assez généralement de la bile, autrement dit des sels biliaires, dans une proportion qui m'a paru à peu près suivre celle du pigment. C'est une question qui a besoin d'être plus rigoureusement étudiée que je ne l'ai fait jusqu'à ce jour. Les sels biliaires naturels sont séparés en même temps que les pigments, quand on ajoute aux liquides un excès de sulfate d'ammoniaque.

Si l'urine rouge hépatique est en même temps albumineuse, le coagulum albumineux obtenu à l'ébullition entraîne une notable portion du pigment ; on peut extraire une grande partie de ce pigment par l'alcool bouillant.

Une urine rouge hépatique peut être en même temps sucrée. L'addition de 1/10 d'acétate basique de plomb ne suffit pas à amener la décoloration, il faut encore faire agir sur elle le noir animal et une température un peu élevée pour obtenir une décoloration assez parfaite qui rende possible le dosage saccharimétrique par l'appareil Soleil.

Les urines rouges hépatiques ne sont pas toujours accompagnées d'un ictère bien accusé, souvent même l'ictère fait défaut, ordinairement on observe une teinte jaune de la peau plus ou moins généralisée. Cet *ictère hémaphéique* a surtout été étudié par M. Gubler et par ses élèves

212. On a donné le nom de *cholétéline* au produit ultime de l'action de l'acide azotique sur la bilirubine. M. Stockwis croit avoir constaté l'identité de la cholétéline et de l'urobiline ou hydrobilirubine (*Centralblatt*, n° 14, 1873, et *Bull. de la Soc. chim. de Paris*, t. XXI, p. 85). M. L. Liebremann nie cette identité ; je partage l'opinion de M. Liebermann. Voici du reste les caractères différentiels :

Hydrobilirubine.	*Cholétéline.*
1. Raie d'absorption du spectre entre les lignes *b* — F de Fraünhofer, disparaissant par une addition d'ammoniaque pour apparaître de nouveau en se déplaçant vers le rouge par une addition minime de chlorure de zinc à sa solution ammoniacale.	1. Pas de raie d'absorption, mais seulement une coloration plus foncée qui s'étend de l'espace qu'occupe la ligne de l'hydrobilirubine au violet.
2. Sa solution ammoniacale contenant du chlorure de zinc est fluorescente.	2. Ni absorption de raie ni fluorescence de la solution ammoniacale par une addition de chlorure de zinc.
3. La solution acide est de couleur rouge rosé.	3. La solution acide n'a pas la couleur rouge rosé.
4. L'addition d'un alcali à la solution acide la fait passer de la couleur rouge-jaune foncé au jaune clair, et réciproquement.	4. Les solutions acides sont de couleur jaune clair, une addition d'alcali les fait passer au brun foncé.
5. A l'état de poudre sèche elle est d'un brun foncé.	5. Sa poudre sèche est d'un brun clair.

On peut d'ailleurs transformer la cholételine en hydrobilirubine en faisant agir sur elle l'amalgame de sodium, et transformer l'hydrobilirubine en cholételine par l'action d'un mélange d'azotate de potasse et d'acide sulfurique (Pfluger's *Archiv. für Physiologie*).

213. **Stercobiline.** — MM. Vanlair et Masius ont décrit sous le nom de stercobiline une matière colorante rougeâtre que l'on obtient en solution en faisant macérer dans l'eau les excréments humains et filtrant le liquide. Cette matière a été reconnue identique à l'urobiline par M. Jaffé.

Je l'ai extraite en saturant le liquide aqueux précédent avec du sulfate d'ammoniaque. Le pigment se sépare ; il est avantageux d'aciduler légèrement le liquide. Le filtre essoré cède son pigment à l'alcool. La solution alcoolique possède la même couleur que la solution alcoolique du pigment des urines rouges hépatiques.

214. M. Hoppe-Seyler, faisant réagir de l'hydrogène (produit par l'étain, l'eau et l'acide chlorhydrique) sur l'hématine et l'hémoglobine en solution alcoolique, a obtenu une substance qui jouit des propriétés de l'urobiline et de l'hydrobilirubine, et par conséquent démontré que les pigments biliaires et ceux de l'urine sont des dérivés des principes colorants des globules sanguins.

Les matières colorées produites par la réaction des acides minéraux sur les acides biliaires (*Arch. fur Anatomie und Physiol.* de Joh. Muller, 1856, p. 55) n'ont rien de commun avec les produits que j'ai décrits précédemment, car ces matières sont bleuâtres, violacées, trop imparfaitement définies pour mériter un nom, et se rapprochent beaucoup plus des matières bleues et violacées qui résultent de l'action de l'acide sulfurique concentré sur le baume de Tolu et sur quelques autres matières que des matières colorantes de l'urine physiologique avec lesquelles on les a comparées.

CHAPITRE VIII

PRODUITS DIVERS.

215. Cholestérine, $C^{52}H^{44}O^2 + 2$ aq. — Ce corps existe principalement dans les calculs biliaires et dans la bile de l'homme et des animaux ; on en trouve aussi dans le sang, dans le pus, les kystes de l'ovaire, les hydrocèles, le méconium, les excréments, les masses tuberculeuses, le cerveau, la moelle, le foie, surtout dans les foies gras, enfin dans les sédiments de l'urine dans le cas de dégénérescence graisseuse des reins. On a signalé sa présence dans le blé, le seigle (Ritthausen), dans l'orge (Lintner), dans les fèves, dans les pois (Beneke) et dans un grand nombre de graines ; c'est là sans doute que les animaux la puisent toute formée. D'après M. Austin Flint, elle provient de la désassimilation du cerveau et des nerfs ; séparée du sang par le foie, elle se transforme dans l'intestin en *stercorine* ou *séroline* de M. Boudet. Dans la cirrhose, la cholestérine s'accumule dans le sang (qui en fournit alors jusqu'à $1^{gr},85$ pour 1,000 gr.) ; on dit qu'il y a *cholestérémie*. On l'extrait ordinairement des calculs biliaires. On les pulvérise, on les traite

par du chloroforme. Ce liquide dissout plus du quart de son poids de cholestérine. En traitant par l'alcool bouillant le résidu chloroformique, on obtient de la cholestérine cristallisée d'une facile purification.

216. **Caractères chimiques.** — La cholestérine pure est transparente, mais elle perd facilement ses 2 équivalents d'eau par une douce chaleur et devient alors nacrée, blanche. Elle fond à 145° et se prend en masse cristalline en se refroidissant. Elle peut distiller dans le vide sans altération, à la température de l'ébullition du mercure (360° environ). Insoluble dans l'eau, elle est presque insoluble dans l'alcool froid, se dissout dans 9 parties d'alcool bouillant de 0,84 de densité, et dans une moindre quantité d'alcool absolu. Elle se dissout dans 3,7 parties d'éther à la température de 15°, et dans 2,2 parties à l'ébullition. La benzine, le sulfure de carbone et le chloroforme la dissolvent aisément.

J'ai démontré que la cholestérine est plus dense que l'eau ; sa densité s'élève à 1,047 ; mais elle flotte souvent à la surface de l'eau et des liquides de densité moindre que la sienne à cause des bulles d'air ou de gaz divers qui se fixent entre ses lamelles cristallines (*Journal de pharmacie et de chimie*, 1874).

L'acide acétique cristallisable (monohydraté) dis-

sout la cholestérine à la température de l'ébullition et forme avec elle une combinaison que l'eau décompose : la cholestérine se dépose pendant le refroidissement en tables rhombiques (Beneke).

Elle peut être obtenue en grandes tables prismatiques hydratées (*fig.* 30), soit par le refroidis-

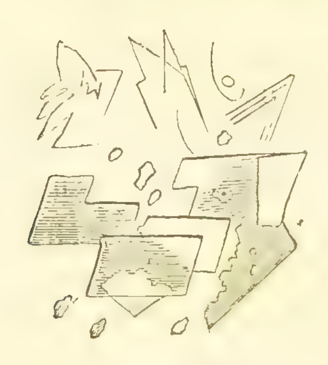


Fig. 30. — Cholestérine.

sement d'une solution alcoolique bouillante, soit mieux encore en abandonnant à l'évaporation spontanée un mélange à parties égales d'alcool et d'éther saturé de cholestérine. On en trouve souvent de magnifiques cristaux dans la vésicule biliaire de l'homme et des animaux. Le contenu des kystes ovariques peut en être tout scintillant : ce fait n'est pas rare.

Les solutions de cholestérine dévient à gauche. La déviation, indépendante de la nature du dissolvant, de la température, de la concentration du liquide, est égale pour la lumière jaune à — 32°.

Fondue avec de la potasse caustique, la choles-

térine se décompose vers 250° et dégage de l'hydrogène. Les solutions alcalines même concentrées ne l'attaquent pas.

Diverses réactions colorées servent encore à la caractériser. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge, l'eau rend la masse verte, enfin jaune (Zwenger).

Au contact de l'acide sulfurique concentré et d'un peu d'iode, la cholestérine se colore en violet, en bleu, en vert, en rouge ; cette succession de couleurs est surtout utilisée pour les observations microscopiques.

Triturée avec l'acide sulfurique concentré, et le mélange additionné de chloroforme, on a une coloration rouge de sang qui passe peu à peu au violet, au bleu, au vert, et finit par devenir incolore (Meckel). Il est préférable de se servir d'un tube de verre : on dissout la cholestérine dans quelques gouttes de chloroforme, on ajoute 1 ou 2 grammes d'acide sulfurique, la réaction se montre bientôt ; on peut l'activer par une légère élévation de température.

Une parcelle de cholestérine évaporée avec une goutte d'acide azotique concentré dans une capsule de porcelaine, donne un résidu jaune ; si on laisse tomber une goutte d'ammoniaque sur ce résidu encore chaud, il prend une couleur rouge orangé. L'addition d'un alcali fixe ne rend pas ce résidu violet, comme cela arrive avec l'acide urique.

Vient-on à chauffer un fragment de cholestérine

dans une capsule de porcelaine avec de l'acide chlorhydrique ou avec de l'acide sulfurique étendu de 1/3 de son volume d'une solution de perchlorure de fer à 30°, il se produit une coloration rouge, puis violacée, enfin d'un bleu pur. Il faut, pour que la réaction réussisse, que la cholestérine soit déjà dans un état de pureté satisfaisant.

La réaction suivante donne des résultats bien préférables encore ; si l'on dissout quelques parcelles de cholestérine dans du chloroforme, et que l'on ajoute à la solution un volume double d'acide sulfurique concentré, puis 2 ou 3 gouttes de perchlorure de fer, le mélange se trouble peu à peu ; il se fait un dépôt rouge brique très-foncé, et une liqueur qui de rouge, puis violette, devient d'un beau bleu. Cette réaction est plus facile à produire que la précédente et beaucoup plus nette. Au fur et à mesure que la liqueur se colore en bleu, le dépôt se décolore et devient tout à fait blanc en un ou deux jours.

Le sulfure de carbone peut remplacer le chloroforme dans la réaction précédente, la réaction se fait plus rapidement, et la séparation des deux liquides est beaucoup plus nette (Voir Séroline ou Stercorine, p. 83).

217. **Excrétine.** — C'est une substance cristallisée en aiguilles prismatiques brillantes que Marcet a découverte dans les excréments de l'homme adulte. Pour l'obtenir, on traite les excréments par l'alcool bouillant, on filtre et laisse refroidir. On filtre de nouveau et l'on ajoute de l'hydrate de chaux en bouillie ; on dessèche le précipité et on l'épuise

par l'alcool et l'éther, à chaud. Abandonnées à elles-mêmes pendant quelques jours, les liqueurs déposent dans un milieu froid des cristaux d'excrétine, fusibles vers 92-96° en une masse résinoïde non cristalline. Ils sont insolubles dans l'eau froide, presque insolubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'alcool, très-solubles dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Ils résistent à l'action des solutions d'alcalis caustiques et des acides minéraux dilués, mais l'acide azotique les détruit avec un abondant dégagement de vapeurs rutilantes. Formule $C^{78}H^{78}SO^2$.

218. LEUCINE, $C^{12}H^{13}AzO^4$. — La leucine existe normalement dans le suc pancréatique, la rate, le thymus, le foie, les reins, les glandes salivaires, la salive, le cerveau, le poumon, les ganglions lymphatiques; elle est un produit constant de la putréfaction des matières albuminoïdes, de l'épiderme, de la corne, de la sueur. Dans les cas de ramollissement du foie, elle se trouve en quantité notable dans l'urine. Les insectes (cochenille), les araignées, les crustacés en contiennent fréquemment. La tyrosine l'accompagne presque toujours.

Caractères chimiques. — La leucine cristallise en paillettes blanches, légères, assez semblables à celles de la cholestérine.

L'eau froide la dissout peu, mais elle se dissout bien dans l'eau bouillante. Pure, elle est très-peu soluble dans l'alcool absolu et froid, l'alcool étendu et bouillant la dissout un peu. L'éther ne la dissout pas.

Chauffée à 170° dans un tube ouvert, elle se volatilise; ce caractère seul suffirait à la distinguer de la tyrosine.

Elle est soluble dans les acides sulfurique, chlorhydrique. Les alcalis caustiques la dissolvent : fondue avec la potasse caustique, elle donne du valérate de potasse, de l'hydrogène et de l'ammoniaque.

219. TYROSINE, $C^{18}H^{11}AzO^6$. — La tyrosine existe dans la rate et dans le pancréas du bœuf. On la trouve dans l'urine humaine dans les cas de ramollissement du foie, ordinairement accompagnée par la leucine, et dans l'atrophie

aiguë de cet organe. Frerichs a signalé sa présence et celle de la leucine dans l'urine des typhiques, des varioleux.

C'est un produit de la décomposition putride des matières albuminoïdes : les ongles épaissis, la sueur des pieds, les produits de la décomposition de l'épiderme, les kystes athéromateux de la peau contiennent de la tyrosine et de la leucine.

La tyrosine cristallise en fines aiguilles soyeuses souvent groupées en étoiles. Elle est inodore et insipide, très-peu soluble dans l'eau froide, mais assez soluble dans l'eau bouillante, insoluble dans l'alcool concentré et dans l'éther. La tyrosine se dissout très-aisément dans l'ammoniaque : quand on laisse évaporer cette dissolution, celle-ci dépose une quantité considérable d'aiguilles fines rayonnant d'un centre commun et prenant souvent la forme de petits sphéroïdes.

La *tyrosine n'est pas volatile* comme la leucine, elle brûle en dégageant l'odeur de la corne brûlée.

La tyrosine se dissout dans les acides minéraux, et si ceux-ci sont volatils, la solution, en s'évaporant, dépose peu à peu de la tyrosine inaltérée.

Si l'on chauffe doucement de la tyrosine avec de l'acide azotique, il se produit de l'acide oxalique et un corps jaune qui n'est autre chose que de l'azotate de nitrotyrosine. A l'ébullition avec de l'acide azotique concentré, on n'obtient que de l'acide oxalique.

La tyrosine arrosée dans une capsule de porcelaine avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, puis chauffée doucement, donne lieu à une coloration rouge. Après avoir étendu la liqueur avec de l'eau distillée, vient-on à la saturer avec du carbonate de baryte, puis à la faire bouillir pour décomposer le bicarbonate de baryte, on obtient une liqueur que l'addition d'une solution de perchlorure de fer bien neutre colore en violet magnifique. Dans un tube à essai, par conséquent avec une colonne de liquide de faible épaisseur, la coloration est encore rouge vermeil quand la liqueur est étendue de 6,000 fois son volume d'eau (Piria).

Si l'on verse dans une solution bouillante de tyrosine une solution neutre d'azotate de bioxyde de mercure, il se produit un précipité blanc jaunâtre. L'addition, goutte à goutte, d'acide azotique fumant étendu d'eau dans la liqueur bouillante produit alors une coloration d'un rouge foncé. Un excès d'acide décolorerait le précipité ; aussi doit-on agir avec prudence.

Préparation. — Les procédés à l'aide desquels on prépare la tyrosine et la leucine sont nombreux ; voici l'un d'eux. Faites bouillir pendant un jour entier 500 grammes de râpure de corne avec un mélange de 1,300 grammes d'acide sulfurique et de 3 kilogrammes d'eau, en remplaçant l'eau évaporée au fur et à mesure. L'ébullition terminée, étendez la liqueur d'une grande quantité d'eau, saturez-la avec un lait de chaux, passez à travers une toile pour séparer le sulfate de chaux. Faites bouillir encore avec une petite quantité de lait de chaux pour décolorer la liqueur, filtrez, et faites passer dans le liquide bouillant un courant d'acide carbonique pour enlever l'excès de chaux en dissolution. (L'acide oxalique a été employé à la place de l'acide carbonique.) Concentrez la liqueur filtrée, peu à peu elle déposera des cristaux de leucine mêlés à une petite proportion de tyrosine. On les sépare en utilisant leur différence de solubilité dans l'eau bouillante ; pendant le refroidissement la tyrosine se dépose. La leucine restée en dissolution est décolorée par le noir animal et cristallise par la concentration de la liqueur.

On peut obtenir par ce procédé 5 grammes de tyrosine.

Dans les cas de ramollissement du foie, l'urée diminue considérablement dans l'urine ; la leucine et la tyrosine semblent en prendre la place. On peut trouver dans les dépôts urinaires de petites boules sphériques résultant de l'assemblage d'un grand nombre d'aiguilles de tyrosine, reconnaissables au microscope.

220. **Séparation de la leucine et de la tyrosine des liquides de l'organisme.** — Pour isoler la tyrosine et la leucine, de l'urine par exemple, versez dans ce liquide du

sous-acétate de plomb, séparez le précipité, lavez-le légèrement, et faites passer dans la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré pour enlever l'excès de plomb. La liqueur concentrée déposera peu à peu de la tyrosine. Faites-la redissoudre dans l'eau bouillante, filtrez, et laissez-la cristalliser pendant le refroidissement.

Pour avoir la leucine, concentrez la liqueur qui a déjà déposé la tyrosine, traitez-la par l'alcool absolu, d'abord froid, puis bouillant, tant qu'il se dissout quelque chose : le résidu est une matière brune qui contient encore de la tyrosine. Évaporez les liqueurs alcooliques en consistance fortement sirupeuse, puis abandonnez le résidu au repos ; au bout de quelques jours, il se dépose des petites sphères granuleuses, ordinairement colorées en jaune, où le microscope fait découvrir des cristaux mêlés à des globules graisseux. Exprimez-les entre des feuilles de papier à filtre, et, pour les purifier, redissolvez-les dans l'eau rendue alcaline par l'addition d'une quantité suffisante d'ammoniaque, versez du sous-acétate de plomb tant qu'il se produit un précipité. Ce précipité est une combinaison de leucine et d'oxyde de plomb. Recueilli sur un filtre, légèrement lavé, il est ensuite divisé dans l'eau distillée, et un courant d'hydrogène sulfuré enlève le plomb à l'état de sulfure. La leucine devenue libre se dissout dans la liqueur ; concentrez celle-ci, et la leucine se déposera lentement en cristaux mieux définis.

Il faut employer de l'urine fraîche, sans quoi la leucine serait déjà transformée en valérate d'ammoniaque.

Si l'urine était albumineuse, il faudrait préalablement coaguler l'albumine par la chaleur.

S'il s'agissait d'opérer sur des matières solides, des tumeurs, il faudrait les réduire mécaniquement dans le plus grand état de division possible, les épuiser par l'eau froide, en se servant d'une bonne presse pour ménager la quantité de liquide. Cela fait, on acidulerait légèrement ce liquide avec quelques gouttes d'acide acétique, puis on le chaufferait à l'ébullition pour coaguler l'albumine, et l'on continuerait comme précédemment.

221. Créatine, $C^8H^9Az^3O^4 + 2HO$. — La créatine est un produit cristallisé qui existe en très-petite proportion dans le suc des muscles striés et lisses des animaux. La chair de poulet, qui est la plus avantageuse pour sa préparation, en donne jusqu'à 3/1000 de son poids. Celle de la plupart des autres animaux en donne 1 à 2/1000. On a signalé des traces de créatine dans le sang (Marcet, Verdeil), dans le cerveau (W. Müller et L erch).

L'urine normale ne contient pas de créatine, mais diverses causes transforment la créatinine en créatine, aussi trouve-t-on quelquefois une plus grande quantité de créatine que de créatinine dans ce liquide.

La créatine est un produit très-azoté qui figure dans les extraits de viande en notable proportion ; ce n'est pas pourtant un aliment, car elle se transforme aisément en urée et sarcosine, et même en créatinine que l'on retrouve dans l'urine. Il est bien rare d'ailleurs que les substances

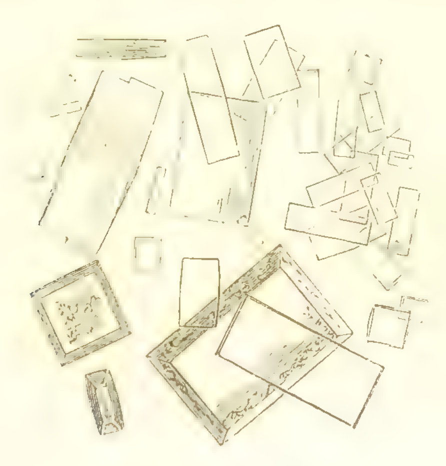


Fig. 31. — Créatine.

azotées cristallisées jouent le rôle d'aliment. La créatine peut être considérée comme un produit d'excrétion intermédiaire entre l'albumine et l'urée (Voir sur ce sujet, *Annuaire de Chimie de* Millon et Reiset, 1848).

Caractères chimiques. — La créatine est incolore, cris-

tallisée en prismes brillants qui appartiennent au système klinorhombique ; ses cristaux (*fig.* 31) peuvent être obtenus très-volumineux et d'une remarquable transparence.

Sa solution aqueuse a une saveur désagréable. Il faut 75 parties d'eau froide pour la dissoudre, et beaucoup moins d'eau bouillante. Elle se dissout dans 94 parties d'alcool absolu, et dans un peu moins d'alcool étendu. Elle est insoluble dans l'éther.

La créatine est sans action sur le tournesol, on a réussi à la combiner avec les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique (Dessaignes).

Les acides concentrés la transforment à la température de l'ébullition en créatinine, en lui enlevant les éléments de l'eau :

$$\underbrace{C^8H^9Az^3O^4}_{\text{Créatine.}} = \underbrace{C^8H^7Az^3O^2}_{\text{Créatinine.}} + 2HO.$$

Les solutions alcalines bouillantes et concentrées, celle de baryte caustique, par exemple, la changent en urée et en sarcosine :

$$\underbrace{C^8H^9Az^3O^4}_{\text{Créatine.}} + 2HO = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^6H^7AzO^4}_{\text{Sarcosine.}}.$$

Mais l'alcali caustique concentré tend à décomposer l'urée en carbonate d'ammoniaque, à s'emparer de l'acide carbonique et à laisser dégager l'ammoniaque ; aussi ne retrouve-t-on jamais toute la quantité d'urée indiquée par la théorie.

L'oxyde de mercure est réduit par une solution bouillante de créatine, il y a dégagement d'acide carbonique, dépôt de mercure métallique et formation d'oxalate de méthyluramine ($C^4H^7Az^3$).

Préparation. — Pour obtenir de la créatine, hachez de la viande, pilez-la dans un mortier, mettez-la dans un matras de verre avec une fois et demie son volume d'alcool,

chauffez au bain-marie jusqu'à l'ébullition, enfin soumettez le tout à la presse. Vous pourrez soumettre le résidu à un nouveau traitement avec une moindre quantité d'alcool. Distillez pour recueillir l'alcool, et, dans l'extrait alcoolique qui reste au fond du bain-marie, versez, après addition d'eau, du sous-acétate de plomb tant qu'il se produira un précipité. Recevez ce précipité sur un filtre, lavez-le, puis rejetez-le. Dans le liquide, faites passer un courant d'hydrogène sulfuré pour enlever l'excès de plomb, filtrez pour enlever le sulfure de plomb, et concentrez la liqueur au bain-marie jusqu'en consistance de sirop épais : au bout de quelques jours vous verrez se déposer des cristaux de créatine impure. Quand ce dépôt n'augmentera plus, recueillez-le, et, après l'avoir desséché entre des feuilles de papier à filtre, soumettez-le à une nouvelle cristallisation dans l'eau bouillante, avec addition de charbon de sang ou de noir animal lavé.

La viande de bœuf ne donne guère que 0gr,7 de créatine, celle de morue 1gr,3, et celle d'oiseau jusqu'à 3 grammes par kilogramme.

Autre procédé. — Si vous opérez sur le suc des muscles, étendez-le d'eau, coagulez l'albumine qu'il renferme en le chauffant au bain-marie d'eau bouillante, filtrez et ramenez la liqueur en consistance d'extrait dans une capsule de porcelaine. Cet extrait est acide, rendez-le alcalin, en y versant de l'eau de baryte qui précipitera en même temps les phosphates ; filtrez, concentrez le liquide à basse température, et laissez cristalliser la créatine en abandonnant l'extrait sirupeux dans un milieu d'une basse température (Liebig).

222. Créatinine, $C^8H^7Az^3O^2$. — Ainsi que l'indique sa formule, la créatinine ne diffère que par deux équivalents d'eau en moins de la créatine, dont elle dérive d'ailleurs très-facilement.

La créatinine forme des prismes incolores d'une saveur très-alcaline, solubles dans 11 parties 1/2 d'eau à la température de 16°, et encore plus solubles dans l'eau bouillante. L'alcool en dissout le centième de son poids (*fig.* 32).

C'est une base très-énergique qui ramène vivement au bleu le papier de tournesol rougi. Elle déplace même l'ammoniaque de ses combinaisons salines.



Fig. 32. — Créatinine.

La créatinine forme avec les acides minéraux des sels bien définis, généralement très-solubles dans l'eau et dans l'alcool (sulfate, chlorhydrate).

Une solution un peu concentrée de créatinine additionnée d'une solution pas trop étendue d'azotate d'argent se prend en une masse cristalline, facilement soluble à chaud, qui se dépose par le refroidissement.

Le bichlorure de mercure précipite aussi la créatinine en blanc, et le précipité devient cristallin en très-peu de temps.

Les oxydants, l'oxyde de mercure, le bioxyde de plomb et le permanganate de potasse la transforment en acide oxalique et oxalate de méthyluramine :

$$C^8H^7Az^3O^2 + 4O = C^4H^7Az^3 + (C^2O^3)^2.$$

La créatine subit cette dernière transformation dans les mêmes conditions.

L'azotate de mercure ne précipite pas la solution de

créatinine, mais si l'on ajoute goutte à goutte au mélange une solution de carbonate de soude jusqu'à ce qu'il se produise un trouble persistant, il se fait un dépôt d'aiguilles microscopiques ($C^8H^7Az^3O^2,AzO^5+2HgO$). L'emploi du carbonate de soude a pour effet de neutraliser l'acide azotique libre, dans lequel le précipité est soluble.

A ces caractères, il faut en ajouter un d'une extrême importance. Si l'on verse une solution concentrée de chlorure de zinc dans une solution concentrée de créatinine, il se produit un précipité cristallin, résultant de la combinaison à équivalents égaux de la créatinine et du chlorure de zinc ($C^8H^7Az^3O^2,ZnCl$). Si cette combinaison se dépose assez lentement, elle prend une forme cristalline où le microscope fait distinguer des groupes d'aiguilles rayonnant d'un centre, ou disposées en aigrettes. Ce chlorure double de créatinine et de zinc est très-peu soluble dans l'eau froide, il est encore moins soluble dans l'alcool; l'eau bouillante le dissout un peu. Il faut noter encore que le chlorure de zinc ne précipite pas les sels (chlorhydrate, sulfate, azotate) de créatinine, à moins qu'on ne les additionne préalablement d'une quantité suffisante d'acétate de soude.

Le chlorure de zinc ne précipite pas la créatine, mais en faisant bouillir le liquide, il se produit de la créatinine, et la combinaison s'effectue. Une petite quantité d'acide chlorhydrique ou sulfurique aide à la réaction.

La créatinine est caractérisée par sa combinaison avec le chlorure de zinc, par son action réductrice sur l'oxyde de mercure, par les réactions qu'elle produit au contact de l'azotate d'argent et du bichlorure de mercure. De plus, la créatinine réduit assez aisément à la température de l'ébullition l'hydrate d'oxyde de cuivre.

Préparation. — Pour obtenir de la créatinine, on fait bouillir pendant une demi-heure au moins de la créatine avec un acide minéral concentré, de préférence avec de l'acide chlorhydrique. Peu à peu la créatine passe à l'état de chlorhydrate de créatinine, que l'on fait cristalliser.

Ces cristaux sont redissous dans 25 à 30 fois leur poids

d'eau, la liqueur est portée à l'ébullition et additionnée d'hydrate d'oxyde de plomb récemment précipité. Peu à peu l'oxyde de plomb se combine à l'acide chlorhydrique, forme du chlorure de plomb et élimine de la créatine. Un excès d'hydrate d'oxyde de plomb est nécessaire pour transformer le chlorure de plomb en oxychlorure tout à fait insoluble. On reçoit ce précipité sur un filtre, et par l'évaporation du liquide filtré on obtient la créatinine.

La créatinine donne, au contraire, de la créatine quand on la laisse longtemps au contact d'un alcali. L'action d'une température un peu élevée favorise la réaction.

Cette assimilation des éléments de l'eau est assez fréquente pour que l'on puisse trouver de la créatine dans l'urine qui n'en renferme probablement jamais quand on opère rapidement, tandis qu'en agissant sur de grandes masses à la fois, et en les maintenant à une température élevée pendant un temps prolongé, on obtient assez ordinairement un mélange de créatine et de créatinine. L'oxyde de plomb dont on fait usage pour isoler la créatinine de sa combinaison avec l'acide chlorhydrique ou le chlorure de zinc paraît concourir à cette transformation.

Le sulfhydrate d'ammoniaque, mis au contact du chlorure double de zinc et de créatinine impure, donne de la créatinine mélangée à de la créatine.

La putréfaction de l'urine et l'alcalinité qui en est la conséquence, paraissent aussi produire la transformation de la créatinine en créatine.

223. **Recherche de la créatinine dans l'urine.** — Opérez sur 300 grammes d'urine au moins. Neutralisez le liquide avec un lait de chaux, puis versez-y une solution de chlorure de calcium tant qu'il se produit un précipité : au bout d'une heure, recueillez le précipité sur un filtre (phosphate, sulfate de chaux), lavez-le, et concentrez rapidement le liquide au bain-marie en consistance de sirop épais. Traitez ce sirop par de l'alcool aussi concentré que possible, laissez déposer les sels pendant dix heures environ dans un lieu frais, filtrez et versez dans la

liqueur limpide réduite à 50 ou 60 centimètres cubes, un demi-centimètre cube d'une solution très-concentrée et neutre de chlorure de zinc. Le liquide se trouble peu à peu et dépose du chlorure double de créatinine et de zinc. Au bout de deux jours, tout le dépôt sera formé, surtout si vous avez mis le mélange dans un lieu froid ; recueillez le dépôt sur un filtre et lavez-le à l'alcool. Pour obtenir de cette combinaison de la créatinine pure, décomposez-la par l'oxyde de plomb hydraté récemment précipité, comme il vient d'être dit. 100 parties de la combinaison chlorure de zinc-créatinine, $C^8H^7Az^3O^2ZnCl$, desséchées à 100° centigrades correspondent à 62,44 de créatinine.

La créatinine ainsi obtenue est impure et colorée ; pour la purifier, il faut la dissoudre dans l'eau, la faire bouillir avec du charbon de sang ou du noir animal bien lavé. Elle est d'ailleurs mélangée à de la créatine, on isole ce dernier corps au moyen de l'alcool froid et concentré qui dissout la créatinine et laisse la créatine indissoute. L'alcool dépose de la créatinine pure en s'évaporant ; la créatine s'obtiendra à son tour en beaux cristaux quand on la fera cristalliser dans l'eau chaude (Liebig, Neubauer).

Si l'urine était albumineuse, il faudrait, à l'aide de la chaleur et de quelques gouttes d'acide acétique, coaguler l'albumine, puis filtrer avant d'appliquer ce procédé.

L'urine d'un homme en bonne santé renferme 6 à 16 décigrammes de créatinine par vingt-quatre heures (Neubauer, Munk). Cette quantité diminue sous l'influence d'un régime végétal, et augmente avec une alimentation animale ou l'administration directe de la créatine. L'urine contient une plus grande proportion de créatinine dans la fièvre typhoïde, dans la pneumonie, dans la fièvre intermittente, au plus fort de la maladie. Il est à noter que, dans ces maladies, le malade ne prend pas d'aliments et qu'il vit de sa propre substance, en s'amaigrissant de plus en plus ; c'est donc comme s'il était soumis à un régime exclusivement animal.

Pour démontrer la présence de la créatine, on peut se servir de l'extrait alcoolique d'urine, d'où l'on a précipité l'acide hippurique par une addition d'acide chlorhydrique

et d'éther. Après avoir séparé l'acide hippurique par filtration, on sature l'acide libre par de la soude caustique, on ajoute enfin une solution alcoolique saturée de chlorure de zinc pour précipiter la créatinine.

MUCUS. — PUS.

224. Mucus. — Le mucus est un liquide de consistance mucilagineuse sécrété par les membranes muqueuses. La bile, la salive parotidienne, les cavités articulaires contiennent du mucus. A ce liquide se joignent des cellules épithéliales variables avec la région d'où elles proviennent.

On appelle *mucine* le principe qui donne au mucus sa consistance mucilagineuse On l'extrait ordinairement de la bile de bœuf, quand on veut s'en procurer une quantité notable. Pour cela, on ajoute à la bile deux à trois fois son volume d'alcool concentré, on agite bien le mélange, on obtient un précipité de mucine brute que l'on reçoit sur un filtre; on laisse égoutter, puis on redissout le précipité dans l'eau, on filtre de nouveau, et on précipite la mucine par de l'acide acétique. On la recueille sur un filtre et on la lave à l'alcool.

Le liquide articulaire normal du genou et celui de la grenouillette sont essentiellement formés par une solution de mucus (Voir *Grenouillette* et *Liquide articulaire du genou*). Le suc des glandes salivaires précipité par l'alcool donne aussi de la mucine assez pure.

Caractères. — Quelle qu'en soit l'origine, la **mucine** se dissout dans l'eau ; *elle est précipitée de sa dissolution par l'acide acétique, et un excès d'acide ne redissout pas le précipité.*

La mucine précipitée par l'acide acétique n'est pas soluble dans l'eau pure, mais l'eau, rendue légèrement alcaline par une addition de carbonate ou de bicarbonate de soude, la dissout aisément.

La mucine précipitée par l'alcool se redissout dans l'eau distillée et lui communique une consistance visqueuse, tandis que la mucine précipitée par l'acide acétique ne se redissout pas sensiblement dans l'eau distillée. Ce caractère indique que la mucine est une combinaison d'un principe organique avec un alcali (la soude).

Les acides minéraux précipitent également la mucine, mais un excès d'acide redissout le précipité. La solution de mucine dans un excès d'acide azotique ne jaunit pas quand on la fait bouillir. Le sublimé corrosif et l'acétate neutre de plomb sont à peu près sans action sur les solutions de mucine ; l'acétate basique de plomb (extrait de Saturne) et l'alun la précipitent en formant avec elle des combinaisons peu étudiées. Le sulfate de magnésie est sans action sur la mucine.

L'acide acétique ne précipite pas les solutions d'albumine, ce qui permet de séparer la mucine d'un mélange de mucine et d'albumine.

225. Pus. — Le pus diffère beaucoup d'aspect

aux différentes périodes de la maladie, il varie aussi de consistance avec le tissu qui le sécrète. Tantôt *crémeux* ou *phlegmoneux*, opaque et épais, tantôt beaucoup plus fluide, *séreux*, visqueux, demi-transparent, il offre dans sa composition des variations non moins grandes.

Il est essentiellement formé par une substance albumineuse liquide, nommée *sérum*, qui tient en suspension des *leucocytes* ou *globules de pus*, des matières grasses, de la cholestérine, des matières extractives, de la leucine, de l'urée, du sucre et des matières odorantes, parfois d'une extrême fétidité.

Tout liquide purulent contient de l'albumine coagulable ; aussi, dans une urine albumineuse, les globules seuls trahissent l'existence du pus.

Jetés sur un filtre, les leucocytes restent sur le filtre, avec les globules de matières grasses et les cellules épithéliales. Ces globules constituent l'élément le plus important, le plus caractéristique du pus ; ils sont ordinairement accompagnés par des granulations très-fines. Quand ces globules sont nombreux, ils donnent au pus l'aspect crémeux, qui le fait appeler pus phlegmoneux ; c'est alors qu'ils forment environ le quart de la masse totale du pus.

Au microscope, ces globules (*fig.* 33) apparaissent sous la forme de petites vésicules opaques, arrondies, d'un diamètre variable, plus grand ordinairement que celui des globules du sang (9 à 14 millièmes de millimètre). Ces globules ne sont

pas déprimés comme ceux du sang, ils s'en distinguent surtout parce qu'ils contiennent 1, 2, 3, 4 noyaux de formes variées, souvent réunis en groupes. Leur surface est rarement parfaitement lisse, et leur contour est ordinairement irrégulier. Dans l'eau, ils se gonflent peu à peu, se ramol-

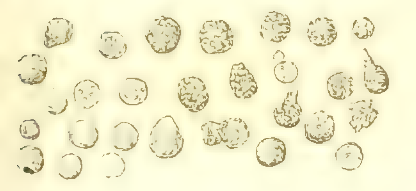


Fig. 33 — Leucocytes du pus.



Fig. 34. — Hématies du sang.

lissent, leurs bords deviennent moins nets, les granulations de leurs surfaces disparaissent, leurs noyaux se montrent plus apparents, ainsi qu'une quantité plus ou moins grande de granulations opaques. Dans l'acide acétique étendu, les globules doublent de volume, leur aspect granuleux, demi-transparent, fait place à une transparence marquée, qui laisse nettement apparaître les noyaux; parfois ils sont si distendus, qu'ils crèvent, et l'on voit alors flotter les débris de leur enveloppe et leurs noyaux.

Quand on laisse déposer dans un verre conique un liquide qui contient du pus, de l'urine par exemple, les globules viennent peu à peu occuper le fond du vase; au bout de quelques heures on peut décanter le liquide et examiner le dépôt blanchâtre

au microscope. C'est le même procédé que l'on applique à la recherche des globules du sang et à celle des spermatozoïdes.

L'urine qui contient du pus en quantité notable est ordinairement alcaline. Si la quantité de pus est considérable et que l'urine devienne très-ammoniacale, elle prend une consistance visqueuse, qui fait dire qu'elle est chargée de mucus. Mis au contact des alcalis caustiques, le pus se prend en une gelée plus ou moins visqueuse et épaisse, tandis que le mucus se dissout presque complétement en donnant une solution très-fluide.

L'action des alcalis caustiques différencie donc bien le pus du mucus. Mais la présence de l'albumine dans ces urines, fortement alcalines, visqueuses, presque gluantes, est assez difficile parfois à mettre en évidence, à cause de la putréfaction du liquide qui en a altéré les qualités. Pour y reconnaître l'albumine, il faut alors aciduler le liquide avec de l'acide acétique, le saturer de sulfate de soude pur, filtrer et chauffer le liquide transparent jusqu'à l'ébullition; s'il se produit un coagulum ou un trouble, c'est qu'il y a de l'albumine.

Le pus de l'urine vient des reins, des uretères, de la vessie, de l'urèthre; chez la femme, il peut provenir aussi du vagin, de l'utérus. Il suffit d'une légère irritation des muqueuses buccales, nasales, vaginales, pour qu'il se produise une abondante sécrétion de leucocytes, sans que l'organe soit

le siége d'un travail morbide bien manifeste.

226. *Sérum du pus.* — La partie liquide du pus d'une plaie peut traverser les filtres de papier, et même assez souvent être obtenue limpide par repos et décantation. Ce liquide est toujours troublé ou précipité par l'acide acétique; on obtient ainsi une matière légèrement jaunâtre, insoluble dans l'acide acétique, insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau, à laquelle on a donné le nom de *pyine*. Denis la regarde comme de la *fibrine dissoute*.

Ce précipité de pyine ne forme qu'une très-faible proportion des éléments solides du pus. Il reste dans le liquide transparent dont elle a été précipitée une abondante matière albumineuse que vous pourrez en séparer comme il suit : ajoutez de l'acide acétique au liquide précédent, saturez-le avec du sulfate de magnésie pur, agitez bien la masse avec une baguette de verre pour la diviser en grumeaux très-ténus; enfin jetez ce magma sur un filtre ou sur un linge et lavez-le à l'eau distillée. Desséchez ce précipité à l'étuve, à une basse température (40°), divisez-le dans un mortier, et lavez-le de nouveau à l'eau distillée pour le dépouiller du sulfate de magnésie qu'il pourrait retenir. Cette matière albumineuse ne se redissout pas dans l'eau et me paraît identique à l'albumine du sérum du sang.

Si l'on ajoute au sérum du pus bien transparent un excès de sulfate de magnésie, on précipite une matière albuminoïde qui n'est pas soluble dans une

solution de sulfate de magnésie; aussi peut-on la débarrasser de tous les éléments albumineux qu'elle contient par des lavages répétés à l'eau saturée de sulfate de magnésie. Le précipité brut, desséché à l'air, se redissout très-aisément dans l'eau, la liqueur filtre assez bien, elle n'est pas sensiblement précipitée par l'acide acétique, tandis que l'alcool la précipite complétement. Après de nombreux lavages à l'alcool affaibli, elle peut être desséchée, et n'a pas perdu la faculté de se redissoudre dans l'eau. Cette matière est l'hydropisine de F. Gannal, ou fibrine dissoute de Denis.

Les autres éléments que l'on rencontre dans le pus sont : la leucine, la cholestérine, des matières grasses libres ou déjà saponifiées, des éléments anatomiques provenant des tissus au contact desquels il s'est formé; ces éléments ne forment généralement qu'une très-faible portion de la masse solide. On y trouve assez souvent du sulfhydrate d'ammoniaque; c'est à sa présence que l'on doit attribuer la teinte brune ou noire (sulfure de cuivre) que prennent les bassins de cuivre jaune dans lesquels on reçoit le pus. Les cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien s'y rencontrent souvent.

Les cendres du pus contiennent de l'oxyde de fer et de la silice. La proportion de cette dernière substance est parfois assez considérable relativement aux faibles traces qu'on en rencon-

tre habituellement dans les liquides simplement séreux.

227. *Matière colorante bleue du pus. Pyocyanine.* — Le pus prend quelquefois une coloration bleue. M. Fordos isole cette matière colorante bleue en faisant macérer pendant quelques heures les linges à pansement dans de l'eau additionnée de quelques gouttes d'ammoniaque. La dissolution bleue un peu verdâtre est agitée avec du chloroforme ; ce liquide dissout la matière bleue, des matières grasses et la matière jaunâtre qui verdit le liquide. A l'aide d'un entonnoir à robinet, la solution chloroformique est séparée du liquide qui la surnage, puis abandonnée à l'air. Le résidu laissé par l'évaporation du chloroforme est traité par l'eau distillée qui enlève la matière bleue, et laisse les matières grasses. Cette dissolution aqueuse est à son tour agitée avec du chloroforme, et la solution chloroformique filtrée est abandonnée à l'air jusqu'à son évaporation parfaite.

La matière bleue n'est pas encore pure, elle retient des traces de matière jaunâtre. Pour isoler la matière bleue des substances qui l'accompagnent, M. Fordos la combine à l'acide chlorhydrique qui donne un produit rouge ; cette combinaison n'est pas soluble dans le chloroforme ; en la traitant à l'état de siccité par ce liquide, il la dépouille des matières étrangères qui l'accompagnaient. Après ce traitement, il broie la matière

rouge avec du carbonate de baryte en présence du chloroforme; la pyocyanine mise en liberté se dissout dans ce liquide, et la solution filtrée dépose spontanément, par évaporation à l'air libre, des cristaux de pyocyanine.

Ce corps est bleu, il cristallise en prismes microscopiques, solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme; le chlore le décolore, les sulfures alcalins agissent de même.

CHAPITRE VIII

URINE.

228. L'urine est un liquide séparé du sang par les reins, destiné à être rejeté de l'organisme après un séjour plus ou moins long dans la vessie. Sa composition est des plus complexes; chaque jour il faut recourir à son examen pour éclairer le diagnostic de certaines maladies, soit par le dosage de ses éléments normaux, soit par la recherche de produits anormaux (sucre, albumine, poisons, etc.), soit enfin pour constater son altération spontanée dans la vessie.

229. Le tableau suivant donne une idée des nombreuses substances qui entrent dans la composition de l'urine normale ou pathologique.

Éléments normaux :	*Éléments pathologiques :*
Eau.	Albumine.
Urée.	Fibrine.
Créatine.	Allantoïne.
Créatinine.	Glycose.
Allantoïne.	Inosite.
Matières colorantes.	Indigotine.
Acide carbonique.	Indirubine.

Acide urique.
— hippurique.
— benzoïque.
Chlorures alcalins.
Phosphates alcalins.
Phosphates de chaux et de magnésie.
Sulfates divers.
Traces de sels ammoniacaux, de fer, de silice.
Gaz divers.

Matières grasses.
Cystine.
Xanthine.
Tyrosine.
Leucine.
Cholestérine.
Bile.
Sang.
Pus.
Acide oxalique.
Poisons minéraux et organiques.
Champignons microscopiques.
Vers vésicaux.

La différence entre l'urine physiologique et l'urine pathologique est difficile à tracer, car quelques-uns des éléments pathologiques inscrits au tableau des éléments se retrouvent assurément en quantités presque imperceptibles dans l'urine normale. Il faut aussi tenir un grand compte de la proportion des éléments constitutifs de l'urine, puisque l'altération des proportions ordinaires des éléments normaux suffit à produire un état pathologique grave. Chez certains polyuriques, par exemple, l'eau seule s'ajoute aux éléments normaux, et c'est précisément le défaut de proportion entre la quantité d'eau et celle des matières fixes qui constitue l'état pathologique de ces urines.

230. **Odeur.** — L'odeur de l'urine n'est pas constammment la même; elle est modifiée par les aliments, par les médicaments, dont elle rap-

pelle souvent l'odeur propre. Mais fréquemment l'odeur de l'urine est différente de celle du produit qui lui donne naissance : qui ne sait qu'un court séjour dans une atmosphère chargée de vapeurs d'essence de térébenthine suffit pour communiquer à l'urine une odeur de violettes des plus suaves? L'absorption par le tube digestif d'une minime dose de térébenthine ou de copahu produit le même effet. Les asperges communiquent au contraire à l'urine une odeur fétide.

La présence de certains produits morbides dans le rein ou la vessie (cancers, pus, calculs) peut donner à l'urine une odeur des plus infectes.

L'urine putréfiée, ammoniacale, est d'autant plus fétide qu'elle est plus ancienne et qu'elle contient davantage de substances (pus, sang) d'une plus facile décomposition.

231. **Consistance.** — A l'état normal, l'urine est fluide comme de l'eau, nullement visqueuse. Agitée dans un flacon à demi rempli, elle mousse en donnant de grosses bulles peu persistantes. Mais chargée de sang, de pus ou d'albumine, elle mousse bien davantage. Les urines alcalines moussent bien plus abondamment que les urines acides.

Le pus putréfié communique aux urines une consistance visqueuse et une réaction alcaline.

232. **Transparence.** — L'urine de l'homme en bonne santé est transparente; mais, dans les conditions les plus favorables, elle dépose, peu après son émission, un léger nuage, formé par des épithéliums des voies urinaires et des produits de leur dissolution imparfaite.

L'urine des herbivores est ordinairement trouble et contient du carbonate de chaux non dissous, avec de l'oxalate de chaux et quelques débris organiques provenant de la membrane muqueuse qui tapisse la vessie. On trouve quelquefois de l'oxalate de chaux en petits cristaux octaédriques dans l'urine humaine. L'urine trouble des herbivores est dite *jumenteuse*.

L'urine se trouble souvent au fur et à mesure que sa température s'abaisse, en déposant des urates, de l'oxalate de chaux et des matières colorantes.

L'urine pathologique est souvent trouble au moment même où elle sort de la vessie; telle est une urine chargée de pus, de matières grasses; telle est encore une urine devenue fortement alcaline dans la vessie, et qui entraîne avec elle des phosphates et des carbonates terreux mélangés à une grande quantité de débris épithéliaux (Voir *Sédiments urinaires*.)

233. **Quantité d'urine.** — Un adulte en bonne santé rejette chaque jour 800 à 1,500 grammes

d'urine; ce chiffre varie avec le poids de l'individu, son âge, l'alimentation dont il fait usage, l'exercice auquel il se livre, la température extérieure. Dans l'état de maladie, les différences sont bien autrement grandes.

Chez les malades atteints d'affections des voies urinaires, les quantités d'urines rendues chaque jour sont très-variables ; c'est surtout pendant la nuit que ces malades en rendent la plus grande partie.

Chez les polyuriques (diabète non sucré) la quantité d'urine rendue chaque jour peut s'élever à 30 kilogrammes.

Il faut recueillir l'urine rendue toutes les vingt-quatre heures, de préférence chaque matin, quand le malade a rendu l'urine de la nuit, et qu'il n'a encore pris aucun aliment, aucune boisson. On est souvent trompé sur la quantité d'urine que rend un malade, par le malade lui-même. Il n'y a guère que ceux qui ne quittent pas le lit qui offrent quelque sécurité.

On a très-souvent rapporté la quantité d'urine rendue par vingt-quatre heures ou par heure au nombre de kilogrammes exprimant le poids de l'individu, et l'on est arrivé à reconnaître qu'un kilogramme d'homme adulte rendait dans l'état de santé 1 centimètre cube d'urine par heure environ. A ce compte, un homme de 60 kilogrammes doit rendre 1,440 grammes d'urine

par vingt-quatre heures, ce qui est à peu près exact.

234. **Température.** — La température de l'urine est celle du corps, 37 à 38°. On l'apprécie à l'aide d'un petit thermomètre très-sensible, et, pour éviter la rapide déperdition de la chaleur, on reçoit l'urine dans un verre plongé dans l'eau chauffée à 35° environ. Quand on prend la densité de ce liquide, il faut toujours noter la température.

235. **Densité.** — La densité de l'urine s'obtient par la méthode du flacon ou au moyen du densimètre. L'usage de ces instruments est décrit au commencement de ce livre. La densité moyenne de l'urine normale est 1,018.

Divers observateurs (Simon, Beneke) ont constaté qu'une différence de 3° dans la température correspondait très-sensiblement à 1° de l'aréomètre. C'est ainsi qu'une urine qui marquerait 1,024 au densimètre à la température de 15°, marquera 1,022 à la température de 21°. Cette règle n'est applicable qu'à l'urine normale.

L'urine des polyuriques descend à 1,001, celle des diabétiques monte à 1,050 et même à 1,070, l'urine normale a sa densité ordinairement comprise entre 1,014 et 1,028.

Pendant l'été, quand la transpiration est grande

et l'urine rendue en minime quantité, la densité de l'urine peut s'élever à 1,035 sans qu'elle soit sucrée. Cette densité élevée se rencontre dans des cas pathologiques, en dehors du diabète sucré.

236. **Quantité d'eau. — Matières solides.** — Tandis que certaines urines contiennent à peine 1/100 de leur poids de résidu solide (polyurie) et 990 à 998 parties d'eau sur 1,000, d'autres urines (diabète sucré) contiennent jusqu'à 125 grammes de résidu sec, même davantage, par kilogramme, et seulement 900 à 875 parties d'eau. Dans ces dernières, le résidu solide atteint donc 1/8 du poids de l'urine brute.

Dans l'état normal, un adulte émet une urine qui contient 40 à 65 grammes de résidu sec par kilogramme; en moyenne, on obtient 50 grammes.

L'urine du matin est ordinairement plus chargée de matières solides que l'urine du jour ; aussi l'*analyse d'une urine doit toujours être faite sur la masse rendue dans l'espace de vingt-quatre heures.*

La densité de l'urine des malades des hôpitaux et des convalescents est généralement plus faible que celle des individus en pleine santé. Il en est de même du poids du résidu sec fourni par un même volume d'urine dans les deux cas. Ce résultat ne doit pas surprendre, quand on considère combien la nature et la quantité des aliments d'une part, l'exercice du corps et les conditions climatériques

d'autre part, jouent un rôle important sur nos sécrétions. A l'hôpital, l'urine donne ordinairement un résidu sec de 40 grammes par kilogramme, souvent même 25 à 30 grammes seulement, ou 960 à 975 grammes d'eau par kilogramme.

Chez les individus pâles, débiles, dont la nutrition se fait mal, l'urine est pauvre en éléments solides.

J'ai comparé le poids du résidu sec laissé par 1 kilogramme d'urine chez les albuminuriques, les ictériques, les diabétiques, les polyuriques, les convalescents, les individus en bonne santé, avec la densité de ces mêmes urines, et, bien que j'aie poursuivi ces observations pendant un temps déjà bien long, je ne connais aucun rapport exact entre la densité et le poids du résidu sec.

En observant un seul malade pendant un mois, si ce malade vit dans des conditions à peu près constantes, il est possible de savoir bientôt, à très-peu près, le poids des matériaux secs par litre, connaissant la densité ; mais transmettre à l'urine de même densité d'un autre malade les résultats obtenus, c'est s'exposer à des erreurs, souvent très-importantes.

237. Pour déterminer la quantité de résidu solide que contient une urine, procédez comme au paragraphe 6. Pesez dans une capsule de platine à fond plat environ 10 grammes d'urine, notez le poids de la capsule pleine, placez-la dans une petite étuve à

eau bouillante (*fig.* 2) et pesez la capsule de temps en temps jusqu'au moment où elle ne perdra plus de son poids. Notez ce poids, puis incinérez le résidu sec sur une lampe à alcool, pesez la capsule refroidie avec les sels qu'elle contient (*fig.* 1); enlevez les sels, lavez la capsule avec de l'eau fortement acidulée par l'acide chlorhydrique pour en détacher les phosphates terreux; enfin pesez la capsule vide.

Toutes ces pesées seront faites avec la plus grande précision.

EXEMPLE :

a. La capsule et l'urine pèsent ensemble.....	21gr,745
b. La capsule et le résidu desséché à 100°.....	12 ,672
c. La capsule et les sels minéraux............	12 ,176
d. La capsule seule........................	12 ,064

D'où l'on tire :

1° Le poids de l'urine $a - d =$	9gr,681
2° Le poids des matières fixes $b - d =$	0 ,608
3° Le poids des sels anhydres $c - d =$	0 ,112

En rapportant par le calcul ces résultats à 1 kilogramme d'urine on a 62gr,8 pour le poids des matières fixes et 11gr,57 pour celui des sels.

En multipliant ces nombres par la densité (1,027 dans le cas précédent), on aura les rendements en matières fixes et en sels d'un litre d'urine.

Une urine très-pauvre en éléments solides, telle est une urine de polyurique qui donne quelquefois moins de 1 p. 100 de résidu, doit être évaporée à la dose de 50 à 100 grammes au moins.

Cette petite opération, malgré son extrême sim-

plicité apparente, exige une grande attention. Il faut achever la dessiccation à une température bien déterminée et éviter les poussières de l'atmosphère. Le résidu est très-hygroscopique, et même, en suivant exactement toutes ces prescriptions, une partie de l'urée se décompose, et l'urine primitivement acide donne un résidu alcalin. Pendant la dessiccation, il s'est perdu de l'ammoniaque, en très-minime quantité, il est vrai. Pour en apprécier la quantité, et connaître en même temps le poids exact de l'eau, on opère la dessiccation de l'urine dans une nacelle placée dans un tube de verre chauffé à 100° ; on fait arriver dans le tube de l'air desséché par de l'acide sulfurique et du chlorure de calcium, et l'on condense l'eau et l'ammoniaque dégagées dans de l'acide sulfurique. On a eu soin de titrer l'acide sulfurique avant l'opération, on le titre de nouveau après l'opération ; on conclut du poids d'acide sulfurique saturé par l'ammoniaque le poids de l'ammoniaque dégagée, on ajoute ce dernier poids au résidu fixe de l'urine (Neubauer). On a bien rarement besoin d'une aussi grande précision. Il vaudrait, d'ailleurs, beaucoup plus justement ajouter au poids du résidu sec un poids d'urée correspondant au poids d'ammoniaque obtenu.

238. Deux urines de même densité peuvent fournir des résidus secs très-différents par leurs poids, suivant que l'une est chargée plus exclusivement de sels minéraux, et l'autre plus riche en matières

organiques, urée, albumine et matières extractives. Les sels minéraux donnent, à poids égal, une densité bien plus élevée que les substances organiques. Il n'est donc pas étonnant que le mode d'alimentation exerce sur la densité de l'urine et sur le poids du résidu sec une immense influence.

Dans l'été, si le corps est soumis à un exercice violent, et partant à une sudation extraordinaire, la quantité d'urine rendue est faible, et sa densité s'élève par contre à 1,025 et même à 1,035; dans ces conditions la miction est parfois douloureuse, parce que l'urée, l'acide urique et les sels sont en solution plus concentrée. Dans ce cas, le poids du résidu sec est resté sensiblement le même par vingt-quatre heures; la grande concentration du liquide est son seul caractère spécial; l'eau qui lui fait défaut a été vaporisée par la transpiration cutanée.

239. Quand une urine atteint une densité de 1,025 et au delà, on est assez prédisposé à la considérer comme une urine sucrée. Ce que nous venons de dire montre déjà qu'il n'en est pas toujours ainsi. La quantité d'urine rendue dans les vingt-quatre heures, le poids du résidu solide dans le même espace de temps, sont de meilleurs éléments de comparaison. Tel malade rendra, par exemple, en vingt-quatre heures, 6 à 10 litres d'urine sucrée, d'une densité égale à 1,014, tandis qu'un autre diabétique rendra le même poids de résidu sec dans le même temps, avec une urine de densité égale à 1,060,

mais la quantité de cette dernière ne sera que de 1 à 2 litres. Ces deux malades auront perdu un égal poids de sucre dans le même espace de temps, tandis que les deux liquides, considérés à volumes égaux, seront totalement différents dans leur densité et le poids des éléments solides donné par l'évaporation. Aussi, la polyurie n'accompagnant pas nécessairement le diabète sucré, la connaissance de la densité d'une urine n'est qu'un élément très-secondaire de la recherche du sucre, et ne saurait jamais suppléer aux recherches chimiques. On rencontre, d'ailleurs, des urines manifestement diabétiques qui contiennent moins de 3 grammes de sucre par litre, c'est-à-dire une quantité presque sans influence sur la densité du liquide.

Si la quantité des matières dissoutes dans 1 litre d'urine est considérable, et si en même temps la quantité du liquide est elle-même considérable, le malade est dans des conditions d'épuisement bien autrement compromettantes pour sa vie que si l'un des deux facteurs s'était seul accru. En résumé, dans les cas pathologiques, qu'il s'agisse d'albumine, de sucre, ou de tout autre élément, c'est le poids des matières perdues en vingt-quatre heures qu'il faut prendre en considération, de préférence à la quantité contenue par kilogramme. Il faut donc constater et le nombre de kilogrammes et le poids du résidu sec d'un kilogramme : le produit de ces deux facteurs représente la déperdition vraie.

Le chimiste rapporte tous les résultats de son analyse à 1 kilogramme de liquide, ou à 1 litre; c'est au médecin à tenir un compte exact de la quantité de liquide rendue pour en déduire la somme des matières solides rejetées dans les vingt-quatre heures.

240. La quantité d'eau de l'urine peut dépasser 2 kilogrammes par vingt-quatre heures, tandis que le poids des matières solides rendues dans le même espace de temps reste normal. On désigne cet état sous les noms d'*hydrurie*, de *polydipsie*.

Si le chiffre des matières solides excrétées en vingt-quatre heures dépasse le chiffre normal, en même temps que la quantité d'eau s'est elle-même accrue, la maladie prend le nom de *diabète insipide*.

On appelle *diabète sucré, glycosurie*, le cas où du sucre (glycose) s'ajoute à l'eau et aux matières fixes; souvent alors l'urine est rendue en quantité plus considérable qu'à l'état normal.

Je considère comme polyurique toute personne qui rend plus de 2,000 grammes d'urine dans l'espace de vingt-quatre heures. Chez un fort mangeur et fort buveur, ce poids d'urine n'aurait rien d'extraordinaire, et les qualités du liquide seraient normales. Mais, d'habitude, les urines rendues au poids de 2,000 grammes et au delà sont plus pauvres en matières fixes et ne contiennent pas plus de matières fixes que n'en contiendrait l'urine normale rendue au poids de 1,200 à 1,500 grammes pendant le même espace de temps. Le densimètre ou

pèse-urines décèle immédiatement une urine de polyurique. Les densités de 1,005 et au-dessous indiquent une polyurie abondante. Au-dessous de 1,010, la polyurie est à peu près certaine ; mais au-dessus de 1,010, l'urine peut provenir de personnes convalescentes, débiles, pâles, anémiques, qui mangent peu, sont incapables d'aucun travail, et n'être pas rendue en quantité excédant 1,500 grammes par jour.

Les urines des individus polyuriques non glycosuriques embarrassent souvent les personnes peu habituées aux analyses d'urines ; l'absence de tout produit pathologique les déroute complétement. Un densimètre indique une densité voisine de 1,005 et parfois bien inférieure. Le dosage des matières fixes (sur 20 à 50 gr.) ne laisse plus de doute sur l'existence de la polyurie.

Beaucoup de diabétiques ne sont pas polyuriques, tout au moins après qu'ils ont subi un traitement, car ils ne rendent pas plus de 1,500 grammes d'urine chaque jour.

241. On peut *fixer approximativement quelle est la quantité d'urine rendue* par un malade dans l'espace de vingt-quatre heures, étant donnée l'analyse de cette urine. Je m'appuie pour cette détermination sur le poids des sels minéraux que contient un 1 kilogramme de l'urine que j'examine. En admettant, ce qui est à peu près vrai, que 1 kilogramme d'urine normale contienne, en moyenne, 10 grammes de sels

minéraux anhydres, si l'on ne constate que 2 grammes de sels, on conclura que l'urine est rendue en quantité $\frac{10}{2}$ ou cinq fois plus considérable que dans l'état anormal. Si l'on obtient 6 grammes de sels anhydres, le rapport $\frac{10}{6}$ indiquera qu'il faut multiplier le volume normal de l'urine (1,500 gr.) par le rapport $\frac{10}{6}$. Et ainsi de suite multiplier le poids de 1,500 grammes par le rapport du nombre 10 au poids des sels minéraux constatés par l'analyse. L'urine ne renfermant que 1 gramme de sels correspond alors à 15 litres par jour.

Ce mode d'appréciation est encore bon quand l'urine, très-chargée de sels minéraux, est rendue en beaucoup plus faible quantité par jour que dans l'état normal. L'urine d'un malade renferme-t-elle 18 grammes de sels minéraux par kilogramme, le rapport $\frac{10}{18}$ ou $\frac{5}{9}$ indique que la quantité d'urine par jour est $1,500^{gr} \times \frac{5}{9}$ ou 830 grammes environ.

Ce mode d'appréciation n'a pas évidemment une valeur mathématique ; car il faudrait tenir compte aussi du poids de la personne, mais je ne saurais trop le recommander pour la pratique courante, car j'en ai vérifié la valeur dans des centaines de cas, aussi bien de polyurie simple que dans ceux de diabète avec ou sans polyurie et dans les affections les plus diverses.

La comparaison des densités des urines conduit à une appréciation de la quantité d'urine des

vingt-quatre heures bien moins exacte que celle des sels anhydres.

242. **Réaction**. — L'urine normale de l'homme et des carnivores est acide, elle rougit franchement le papier bleu de tournesol. L'herbivore émet une urine alcaline, mais si on le soumet à la diète ou à une alimentation de carnivore, il donne bientôt une urine à réaction acide. L'homme donne à son tour une urine alcaline quand il se soumet à un régime exclusivement végétal, surtout si ce régime comprend en abondance des sels à acides végétaux.

L'urine devient acide chez tous les animaux (herbivores, carnivores, omnivores) soumis à une abstinence prolongée (Cl. Bernard). Une alimentation insuffisante produit les mêmes effets (Chossat).

A quel corps faut-il attribuer la réaction acide de l'urine? La plupart des urines, au bout de quelques heures de séjour dans un endroit frais, déposent des cristaux d'acide urique libre ou d'urates acides, et, comme l'urine possède assez généralement une réaction acide d'autant plus forte que ce dépôt d'acide urique est plus abondant, on serait tout disposé à croire que l'urine normale doit sa réaction acide à l'acide urique.

La solution aqueuse d'acide urique pur, saturée à froid, est à peu près sans action sur le papier bleu de tournesol. La solution saturée à chaud donne à peine la teinte vineuse à ce papier. L'acide urique est donc doué d'une énergie très-faible.

Si l'on fait bouillir du tartrate de potasse neutre parfaitement pur dans de l'eau distillée, la solution est alcaline

au tournesol. Vient-on à chauffer jusqu'à l'ébullition un mélange de 2 grammes de ce tartrate, 2 décigrammes d'acide urique pur et 20 à 30 grammes d'eau distillée, la plus grande partie de l'acide urique se dissout, la liqueur filtrée bouillante et fortement acide abandonne par le repos la plus grande partie de l'acide urique à l'état de biurate de potasse, en même temps qu'elle devient neutre. La concentration de ce liquide bien refroidi donne des cristaux de bitartrate de potasse, surtout après addition d'alcool, cristaux bien reconnaissables au microscope, et d'ailleurs bien différents de l'urate, puisqu'ils ne donnent pas de murexide par l'acide azotique et l'ammoniaque.

D'autre part, si l'on remplace dans cette expérience le tartrate de potasse, qui n'existe pas dans l'urine, par du phosphate de soude à deux équivalents de soude, purifié par plusieurs cristallisations, le phénomène précédent se reproduira. Une grande quantité d'acide urique se dissoudra à chaud, la liqueur bouillante et fortement acide déposera, en se refroidissant, des cristaux d'urate de soude (*fig.* 35, 36) sous la forme de boules arrondies, parfois



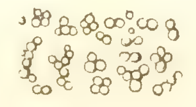


Fig. 35 et 36. — Urate de soude artificiel.

hérissées de pointes cristallines très-fines, et l'eau mère refroidie restera légèrement acide, si l'on a fait usage d'une assez grande quantité d'acide urique.

La figure 35 représente l'urate de soude obtenu en portant à l'ébullition une solution de phosphate de soude ordinaire avec un excès d'acide urique. Ces boules irrégulières se déposent en grande quantité pendant le refroidissement de la liqueur filtrée ; elles sont constituées par le biurate de soude.

C'est le même composé que représente la figure 36 ; il a

été obtenu en chauffant l'urine avec une petite quantité de soude et un excès d'acide urique ; le liquide filtré bouillant a donné ce dépôt (Voir *Urate de soude*).

Dans les deux cas, il s'est fait un urate acide qui n'a pas d'action bien sensible sur le tournesol, mais les sels alcalins privés d'une partie de leurs bases ont maintenant une réaction acide, ou tout au moins neutre, tandis qu'avant d'avoir eu le contact de l'acide urique, cette réaction était franchement alcaline.

Le chlorure de sodium n'agit ni comme le tartrate neutre de potasse ni comme le phosphate de soude ; la liqueur bouillante ne devient pas acide, et, par le refroidissement, elle n'abandonne que des cristaux d'acide urique en longs prismes, et non pas de l'urate de soude.

L'acidité de l'urine peut donc être attribuée à la formation d'un phosphate de soude à réaction acide, plutôt qu'à l'acide urique et aux urates acides qui sont à peu près sans action sur les papiers réactifs. A chaud, la grande quantité d'acide urique dissous à l'état d'urate acide met en liberté une quantité correspondante d'acide phosphorique à l'état de phosphate acide, d'où la plus grande intensité de l'action sur le tournesol. S'il ne se déposait pas d'urate alcalin pendant le refroidissement, on pourrait attribuer la teinte pelure d'oignon du tournesol à la dissolution d'une plus grande quantité d'acide urique dans la solution saline que dans l'eau distillée, phénomène analogue à celui que présentent, vis-à-vis du tournesol, l'acide carbonique sous forte pression et l'acide borique en solution saturée bouillante ; mais la formation de l'urate alcalin met hors de doute la perte d'une partie de la base du phosphate ; aussi ne peut-on attribuer la réaction acide de l'urine à l'action purement dissolvante du phosphate de soude.

Cette cause de l'acidité de l'urine explique assez bien le dépôt de l'urate acide de soude et de l'acide urique dans les urines pendant leur refroidissement. Il m'a semblé que l'absence ou une faible quantité de chlorure de sodium dans l'urine favorisait la présence du dépôt d'urate de soude, tandis qu'une grande quantité de chlorure de so-

dium faisait de préférence apparaître de l'acide urique. D'ailleurs divers autres éléments connus ou inconnus peuvent contribuer à donner à l'urine une réaction acide.

243. **Urine alcaline.** — Abandonnée à elle-même, l'urine normale ou acide devient peu à peu alcaline par suite de la transformation spontanée de l'urée en carbonate d'ammoniaque. Cet effet est plus rapide si la température est élevée, et si l'urine contient déjà du sang, de l'albumine ou du pus.

Quelques urines, particulièrement les urines albumineuses et chargées de pus, sont acides au moment de la miction et deviennent alcalines en quelques heures. Gardez-vous donc de conclure à l'alcalinité d'une urine, si vous n'avez pas pu la constater au moment même de la miction.

Les boissons alcalines (eaux de Vichy, de Vals) rendent les urines alcalines au bout de peu de temps. Une alimentation exclusivement végétale, surtout si cette alimentation comprend en abondance des fruits qui renferment des tartrates alcalins (raisin, prune), des citrates (groseilles), des malates (pommes), des acétates alcalins, dont l'élimination de l'organisme se fait à l'état de bicarbonates alcalins, l'urine neutre d'abord, puis alcaline, ramène nettement au bleu le papier rouge de tournesol. Cette destruction des acides organiques ne paraît pas s'étendre à l'acide oxalique.

En dehors de ces conditions provoquées en quelque sorte artificiellement, l'alcalinité de l'urine est d'un mauvais augure. L'urine peut être alcaline dans le rein même, toutes les fois que cet organe est le siége d'une inflammation chronique, ou d'abcès déterminés par la présence d'un ou de plusieurs calculs. L'urine peut sortir du rein avec une réaction acide et s'altérer pour les mêmes causes dans la vessie. La paralysie de cet organe, la présence des calculs, l'inflammation chronique qui en est la conséquence, provoquent l'altération de ce liquide au point qu'il sorte de la vessie trouble, chargé d'un pus épaissi, rendu visqueux par l'alcali du liquide, et parfois avec une odeur des plus repoussantes.

Quand une urine est rendue alcaline par un alcali fixe ou son carbonate, elle dépose des carbonates et des phosphates terreux; quand elle devient alcaline spontanément par suite de la décomposition de l'urée en carbonate d'ammoniaque, que ce phénomène se produise dans la vessie ou en dehors de ce réservoir, elle donne les mêmes dépôts et de plus des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien.

On appelle *jumenteuse* l'urine trouble des herbivores. Ici, l'alcalinité est due au carbonate et au phosphate de chaux en suspension dans le liquide. C'est à tort que l'on appelle urines jumenteuses les urines acides et troubles de l'homme, car ce trouble

est produit par des urates dans les urines acides, et surtout par des phosphates dans les urines très-alcalines.

Puisque l'urine normale est acide, elle ne contient pas d'ammoniaque *libre*, ce qui ne veut pas dire qu'il n'y ait pas de sels ammoniacaux dans l'urine. Il n'en est plus de même de l'urine pathologique qui devient alcaline par la décomposition de l'urée en carbonate d'ammoniaque sur un point quelconque des voies urinaires. Si quelques observateurs ont pu retirer de l'ammoniaque de l'urine normale, en la faisant bouillir avec de la chaux ou de la magnésie, dans des conditions où l'urée ne se décompose pas, il ne faut pas oublier que tous les jours nous absorbons des sels ammoniacaux avec nos aliments, que ces sels ne sont pas détruits dans l'organisme, et qu'ils en sont éliminés avec l'urine à l'état de sulfate, de chlorhydrate, etc., sans modifier en rien la réaction de ce liquide. Il n'y a donc rien d'étonnant à ce que l'on puisse à un moment donné mettre en évidence la présence de ces sels dans l'urine en dégageant leur ammoniaque.

244. **Recherche des causes de l'alcalinité.** — Pour savoir si l'urine doit son alcalinité au carbonate d'ammoniaque, chauffez-en quelques grammes dans un tube de verre, sur la lampe à alcool, et plongez dans l'espace vide du tube une bande de papier de tournesol rougi et humide. Dès que la température s'élèvera, l'ammoniaque se volatilisera, bleuira le papier de tournesol, et deviendra percepti-

ble par son odeur. En approchant de l'orifice du tube une baguette de verre plongée dans l'acide chlorhydrique, vous observerez un nuage blanc, dû à la formation du chlorhydrate d'ammoniaque. Ces urines ammoniacales déposent des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien, elles sont souvent purulentes. L'urine ammoniacale, mise dans un verre à précipiter, et celui-ci fermé par un disque de verre mouillé avec le réactif de Nessler étendu, donne en une heure, à la température ordinaire, la coloration rouge qui caractérise l'ammoniaque.

L'alcalinité est-elle due à un carbonate ou à un phosphate alcalin, il ne se produit aucun dégagement d'ammoniaque. L'expérience n'est valable qu'avec de l'urine tout récemment émise.

Pour savoir si les bicarbonates alcalins sont la cause de l'alcalinité, réduisez l'urine au bain-marie au quart de son volume, il ne se dégagera pas d'ammoniaque pendant cette opération : cela fait, filtrez, pour séparer les phosphates déposés pendant l'évaporation, ajoutez à ce liquide quelques gouttes d'un acide minéral, d'acide chlorhydrique par exemple ; il se produira un dégagement de bulles gazeuses d'acide carbonique. Pour plus ample démonstration, laissez tomber ce gaz dans l'eau de chaux, il la troublera en donnant un précipité de carbonate de chaux. Si la quantité de carbonate alcalin était abondante dans le liquide, elle donnerait lieu non-seulement à un dépôt de phosphate, mais encore à un précipité de carbonates calcaire et magnésien ; aussi ce dépôt ferait effervescence au contact des acides.

Quand on n'obtient pas d'acide carbonique, c'est qu'un sel minéral alcalin a été administré ; le plus souvent c'est du phosphate de soude. La chaleur trouble ces urines, mais le dépôt se redissout facilement dans l'urine à froid sous l'influence d'un courant d'acide carbonique. Ce dépôt ne fait pas effervescence au contact des acides, pas plus que le liquide au sein duquel il s'est déposé.

Quand on chauffe une urine à peine acide, ou à peu près neutre, les phosphates terreux se déposent tout d'abord. Il

n'est pas besoin d'élever la température jusqu'à l'ébullition, surtout si l'urine est à peu près neutre. Dans ce dernier cas, en maintenant l'urine à la température de 50° pendant quelques minutes, puis l'agitant vivement dans un tube de verre, l'acide carbonique, qui maintenait les phosphates en dissolution, se dégage et les phosphates terreux se déposent. L'influence de l'agitation est des plus marquées ; elle est sensible même à froid. Les urines conservées pendant un ou deux jours dans un même flacon fermé offrent fréquemment ce phénomène.

245. **Urine neutre.** — L'urine est rarement neutre, c'est-à-dire sans action sur les papiers réactifs; tantôt il s'est déjà formé du carbonate d'ammoniaque qui a saturé l'acide libre, tantôt elle est mélangée à un liquide alcalin (sang, albumine), tantôt enfin elle provient d'un individu soumis au régime exclusivement végétal. La neutralité d'une urine n'a pas une grande valeur diagnostique par elle-même, il faut en rechercher la cause. L'urine chargée d'acide carbonique peut donner au tournesol une faible teinte vineuse; dès qu'une légère élévation de température chasse le gaz, le liquide devient neutre.

MATIÈRES COLORANTES DE L'URINE.

246. Les matières colorantes de l'urine sont imparfaitement connues. La couleur jaune de l'urine normale est surtout des plus mal définies.

Je ne crois nullement à l'existence d'une matière colorante jaune unique dans l'urine normale. Un

seul pigment ne pourrait reproduire les teintes si variées de l'urine physiologique. En effet, tantôt l'urine normale est d'un jaune citron pur, tantôt elle possède les diverses teintes de l'ambre ou du succin, tantôt sa couleur est légèrement orangée.

On s'est fait illusion, à mon avis, en croyant extraire, dans son état naturel, la matière colorante de l'urine normale, à l'aide de combinaisons plombiques sur lesquelles on a fait réagir l'hydrogène sulfuré (corps réducteur) ou des acides minéraux.

L'air et les réactifs chimiques exercent une action trop marquée sur les diverses teintes de l'urine pour que l'*urochrome* décrit par M. Thudichum puisse être considéré comme le principe colorant de l'urine normale. Ce corps n'a d'ailleurs aucune importance pratique ; aussi ne reproduirai-je pas ce que j'en ai dit dans la première édition.

247. J'indique pour la première fois dans cet ouvrage l'action toute particulière que le sulfate d'ammoniaque exerce sur les urines ictériques et sur les urines dites hémaphéiques ou à pigment rouge hépatique. Ce sel isole le pigment et n'en laisse que des traces dans l'urine, surtout si l'on a pris la précaution d'aciduler légèrement le liquide avec l'acide sulfurique. Or, après cette séparation, l'urine a l'une des teintes de l'urine ordinaire, et, comme l'urine normale, elle ne donne

plus aucune raie d'absorption quand on l'examine au spectroscope.

Il est donc indiqué par les expériences précédentes que le sulfate d'ammoniaque acidulé est impuissant à décolorer l'urine normale.

248. Dans l'état de santé, l'urine est ordinairement *ambrée*, c'est-à-dire qu'elle a une des infinies variétés de nuances jaunes du succin ou ambre jaune.

Elle est *pâle*, à peine colorée, quand elle est rendue en très-grande quantité (polyurie). Elle peut être encore décolorée dans le cas de diabète sucré, mais à la condition que le malade sera en même temps polyurique.

Une urine très-colorée est déjà un indice de la présence d'une grande quantité de matières en dissolution : les urines sucrées font assez généralement exception à cette règle.

L'urine peut être *blanche* comme du lait, quand elle est chargée de matière grasse (urine laiteuse, urine chyleuse). Elle est *rouge* ou *rouge grenat*, *rouge groseille*, quand elle contient du sang dans une notable proportion, *brune* et même *presque noire* si le sang épanché a longtemps séjourné dans la vessie ou sur un autre point du trajet urinaire. On a signalé l'empoisonnement par l'hydrogène arsénié comme pouvant donner lieu à une urine colorée en rouge par la matière colorante du sang.

Dans des cas fréquents, dans les affections fé-

briles goutteuses, rhumatismales, dans les troubles de la digestion, l'urine est limpide au moment de l'émission, puis, au fur et à mesure qu'elle se refroidit, elle devient *rosée* et trouble : ce sont des urates qui se déposent, et plus particulièrement de l'urate d'ammoniaque et de l'urate de soude, accompagnés par une matière colorée.

L'urine est *jaune orangé, rougeâtre, verdâtre*, quand la matière colorante de la bile passe dans l'urine (Voir *Urine ictérique et hémaphéique*).

Elle peut contenir des matières colorantes provenant des aliments ou des médicaments (rhubarbe, casse, séné, etc., 258); aussi faut-il prendre garde de la confondre avec l'urine chargée de matière colorante de la bile.

249. **Urines incolores**. — Sous l'influence d'un état nerveux parfois d'assez longue durée, plus souvent momentané (névralgie, hystérie, migraine), l'urine devient incolore ou à peine colorée. L'analyse y démontre une proportion excessive d'eau, ou, ce qui revient au même, un appauvrissement considérable du poids des matières fixes; ce poids est assez communément réduit au dixième de ce qu'il était dans les quelques heures qui ont précédé la manifestation nerveuse. J'ai observé plusieurs cas de ce genre et des suivants.

A la fin d'un bon repas où les vins généreux ont coulé abondamment, les vins blancs et le vin de

Champagne surtout, l'urine devient abondante, à peu près incolore, d'une densité très-faible (1,003 environ), elle ne contient guère que 1 p. 100 d'urée et ressemble tout à fait à l'urine des grands polyuriques.

Certains aliments (les poires, dit-on) produisent le même effet chez quelques personnes.

Ce même état se montre assez fréquemment chez les femmes grosses tourmentées par de violentes névralgies. La densité de ces urines est toujours très-faible.

250. Urines bleues, urines violettes. — Certaines urines contiennent une matière bleue ou bleu violacé qui tantôt forme des irisations ou des taches à la surface du liquide, ou sur les parois du vase, tantôt se rassemble au fond du vase. Ce dépôt de matière colorante n'apparaît le plus souvent que dans des urines putrides ; aussi est-il mélangé à une plus ou moins grande quantité de phosphates et fréquemment aussi à du pus. Si l'on filtre ces urines, le papier se colore en bleu clair. La quantité de matière bleue est d'ordinaire infiniment petite ; en suivant un malade pendant plusieurs semaines (1), j'ai à peine obtenu quelques centigrammes de matière bleue purifiée.

Voici une réaction caractéristique des urines à sédiment bleu ou violet : quand on agite vivement ces urines avec de l'éther sec ou du chloroforme, puis que l'on abandonne le mélange au repos, l'urine se sépare, et l'éther et le chloroforme séparés ont une teinte rosée ou violette manifeste.

Si l'urine a été préalablement filtrée, la matière bleue est ordinairement retenue sur le filtre en grande partie, et le chloroforme ou l'éther n'a guère qu'une teinte rosée.

(1) *Bulletin de thérapeutique*, 30 septembre 1871.

Il est facile de se convaincre que la matière colorante violette est formée par un mélange en des proportions variables d'une matière bleue et d'une matière rouge.

La matière bleue jouit des propriétés de l'indigotine ; elle tend à se déposer la première avec le sédiment, et comme elle apparaît surtout dans les urines putrides, c'est à l'état de mélange avec les phosphates terreux qu'on la retrouve sur le filtre.

La matière rouge existe surtout en dissolution ; elle possède une puissance colorante des plus intenses, tout à fait comparable à la fuchsine ; c'est elle que le chloroforme et l'éther enlèvent le plus aisément à l'urine.

La benzine, le sulfure de carbone, l'alcool méthylique, l'essence de térébenthine se colorent également en violet au contact de ces urines, mais l'usage de ces liquides n'est pas recommandable pour plusieurs raisons.

251. *Préparation de la matière bleue.* — Quand on a réuni quelques filtres de papier imprégnés de matière bleue, on les traite par l'alcool concentré bouillant, à plusieurs reprises, et l'on évapore à siccité, à une basse température, les liquides alcooliques violets. Le résidu de l'évaporation lavé à l'eau distillée froide cède à ce liquide quelques sels solubles et des matières extractives ; on recueille le dépôt sur un petit filtre qui a servi préalablement à filtrer les eaux de lavage. Puis ce filtre est à son tour traité par l'alcool concentré bouillant, à plusieurs reprises, et la liqueur alcoolique violette abandonnée à l'évaporation spontanée, dans une capsule recouverte d'une feuille de papier, dépose d'abord des traces de matières grasses ; dès que ce premier dépôt s'est formé, le liquide alcoolique est decanté dans une nouvelle capsule, où il dépose *par une évaporation très-lente* des cristaux assez nets et volumineux de matière bleue. La matière rouge reste surtout dans les eaux mères ; on la sépare de la matière bleue par des lavages avec de l'alcool étendu de son volume d'eau.

Je suis parvenu de cette façon à obtenir des cristaux de matière bleue (*fig.* 37). Bien que j'aie réussi à reproduire plusieurs fois ces cristaux bleus, je n'en ai jamais ob-

tenu, à beaucoup près, une quantité suffisante pour une analyse élémentaire.

252. *Matière colorante bleue*, $C^{16}H^{5}AzO^{2}$ (*indigotine* de Schunck ; *uroglaucine* de Heller). — Elle est à peine soluble dans l'alcool concentré, qu'elle colore nettement

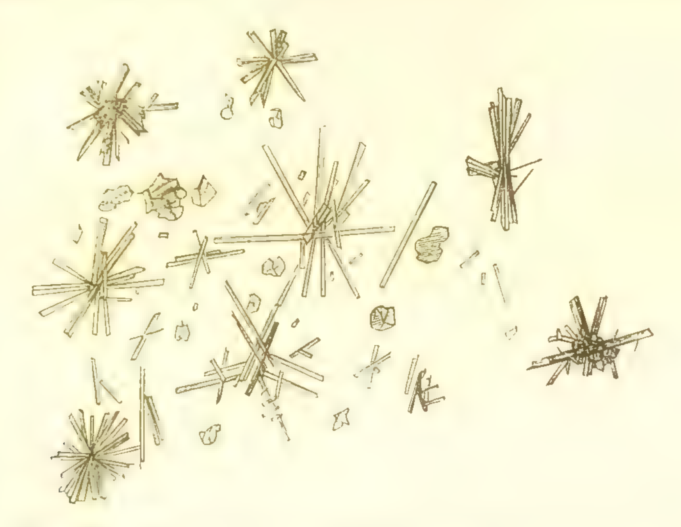


Fig. 37. — Pigment bleu de l'urine cristallisé dans l'alcool.

en bleu ; l'éther et le chloroforme n'en dissolvent que des traces, encore ces solutions ont-elles une teinte violacée qui démontre la présence de la matière rouge.

Les cristaux d'indigotine de l'urine sont bleus, presque noirs s'ils sont un peu épais. Ce sont des prismes droits très-allongés, dont les extrémités sont assez fréquemment taillées en biseaux ; leurs arêtes sont quelquefois remplacées par des facettes. Tantôt ils sont isolés, tantôt groupés en masses irrégulières, ou bien ce sont de longues aiguilles prismatiques disposées en rayons.

Cette matière bleue se dissout dans l'acide sulfurique concentré, surtout à l'aide d'une douce chaleur, et la liqueur sulfurique est bleue. Le chlore et les vapeurs nitreuses décolorent cette solution sulfurique comme ils décolorent le sulfate d'indigo. L'eau ajoutée à la solution bleue sulfurique précipite une substance bleue.

La solution de la matière bleue dans l'alcool ordinaire ou dans l'alcool méthylique, obtenue à l'aide de la chaleur, est également décolorée par le sulfhydrate d'ammoniaque, par des bulles de chlore ou des vapeurs nitreuses.

Ces caractères et d'autres essais paraissent confirmer l'identité des cristaux bleus de l'urine avec l'indigotine, bien que la matière bleue naturelle semble un peu plus soluble dans l'alcool concentré que l'indigotine sublimée ou cristallisée dans l'acide phénique.

La matière violette des eaux mères de la matière bleue ainsi obtenue est un mélange d'une matière rouge avec la matière bleue. La séparation nette de ces deux substances est assez difficile, parce que la matière rouge retient opiniâtrément des traces de matière bleue.

253. *Matière colorante rouge* (*indirubine*). — Pour obtenir plus aisément la matière rouge, je filtre l'urine violacée brute, je la sature par l'acide acétique ou l'acide chlorhydrique, puis je l'agite avec du chloroforme. Le chloroforme décanté, filtré, évaporé, laisse un résidu coloré que je traite par l'alcool à 60 pour 100 : ce liquide prend alors une belle couleur rouge sans mélange bien sensible de violet.

La matière rouge est très-soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme. A l'état de pureté elle donne des dissolutions qui rappellent les belles teintes de la fuchsine. Je n'ai pas réussi à la faire cristalliser. Elle ne paraît pas soluble dans l'eau pure, mais l'eau ammoniacale la dissout un peu, ce qui explique sa dissolution dans l'urine putride.

L'acide sulfurique dissout la matière rouge sans se colorer sensiblement; en étendant la dissolution avec de l'eau distillée, la substance colorée se dépose apparemment inaltérée.

Le sulfhydrate d'ammoniaque, le chlore, les hypochlorites alcalins décolorent instantanément ses solutions. Le noir animal décolore complétement les solutions alcooliques.

La destruction des matières colorantes (rouge et bleue)

de l'urine brute par le sulfhydrate d'ammoniaque explique pourquoi une urine putréfiée (chargée d'ammoniaque et de sulfhydrate d'ammoniaque) est d'abord à peine colorée, puis se colore peu à peu quand on la filtre et qu'on l'agite à l'air ; c'est un effet du contact de l'oxygène. D'autres agents réducteurs produiraient le même effet, absolument comme dans la cuve à indigo blanc des teinturiers.

Théorie de M. Edw. Schunck. — Les matières colorantes bleue et rouge des urines sont, d'après M. Schunck, des produits du dédoublement d'une substance incolore, sirupeuse, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, appelée *indicane* par M. Schunck et *uroxanthine* par M. Heller.

L'indicane se trouve dans les plantes qui peuvent donner de l'indigo. Au contact des acides minéraux, l'indicane se dédouble en indigotine et en indirubine. En même temps que ces deux matières colorantes, il se produit une petite quantité d'un sucre particulier, non fermentescible, qui réduit facilement la liqueur de Fehling, mais qu'il ne faut guère espérer mettre en évidence dans les urines putrides. Il se forme aussi des traces d'acide acétique et d'acide formique.

M. Schunck attribue à l'indicane la formule $C^{52}H^{33}AzO^{6}$.

La putréfaction spontanée de l'urine dédouble l'indicane, comme le font les acides minéraux, aussi ne peut-on obtenir de l'indicane des urines putrides (je l'ai tenté sans succès), mais seulement l'indigotine et l'indirubine qui en proviennent.

Pour reconnaître la présence de l'indicane dans une urine, les auteurs anglais et allemands font bouillir l'urine brute avec 1/10 de son volume d'acide chlorhydrique fumant ; dans d'autres cas ils opèrent à froid en ajoutant à l'urine deux ou trois fois son volume d'acide chlorhydrique. Dans l'un et l'autre cas, l'apparition d'une coloration violette décèle la présence de l'indicane. Cette matière violette est un mélange d'indigotine et d'indirubine.

Il faut se défier d'une urine albumineuse, avec laquelle l'acide chlorhydrique donnerait assez aisément une teinte

violacée; mais cetté substance ne colorerait pas l'éther comme l'urine violacée.

L'emploi recommandé de l'acide azotique pour caractériser la présence de l'indicane peut paraître étrange, puisque l'acide azotique détruit l'indigotine et la transforme en isatine. Mais ce réactif oxydant peut évidemment donner un bon résultat avec les urines putrides, chargées de sulfhydrate d'ammoniaque, dont l'action éminemment réductrice a pour effet de faire disparaître les matières colorantes; une addition très-modérée d'acide azotique les fait réapparaître.

L'acide azotique réagit aussi sur le chlorure de sodium de l'urine, dégage des produits chlorés qui détruisent rapidement la coloration bleue, aussi ne saurait-on en user avec trop de ménagement.

Je suis loin de croire que dans tous les cas où l'on fait réagir l'acide chlorhydrique ou un autre acide minéral sur une urine, et où apparaît une coloration violacée ou rouge violacé, cette matière colorante soit le produit du dédoublement et la preuve de la présence de l'indicane.

J'ai déjà parlé de l'albumine; je mentionne ici tout particulièrement les urines jadis appelées hémaphéiques, qui contiennent de l'urobiline, et que le contact de l'acide chlorhydrique colore parfois assez fortement en rouge violacé sans pour cela qu'il y ait dépôt d'indigotine. Toutes les urines très-chargées de matière colorante normale donnent également une teinte rouge violacé par les acides minéraux. Il faut aussi se défier du passage dans l'urine de certaines matières résinoïdes (du cubèbe, de la valériane), dont la présence peut induire en erreur.

Aussi, toutes les fois que l'éther et le chloroforme ne se colorent pas en rouge ou rose violacé, par une agitation vive avec une urine, est-il fort improbable que cette urine déposera de l'indigotine par une addition d'acide chlorhydrique.

L'indicane existe surtout dans les urines des cholériques; l'urine des animaux, principalement celle des carnivores, en est quelquefois assez chargée.

254. *Préparation de l'indicane.* — Versez de l'acétate basique de plomb dans une urine récente tant qu'il se produira un précipité, filtrez et rejetez ce premier précipité. Dans le liquide filtré, versez de l'ammoniaque, recueillez le précipité, divisez-le dans l'alcool et faites passer dans la bouillie claire un courant d'hydrogène sulfuré. Filtrez la liqueur alcoolique quand le plomb sera tout entier séparé à l'état de sulfure, lavez le précipité avec un peu d'alcool, évoporez le liquide au bain-marie d'abord, puis sur l'acide sulfurique. Le résidu contient de l'indicane, parfois avec un peu de sucre. On détruit ce dernier corps en agitant le liquide avec de l'oxyde de cuivre récemment précipité, et on enlève le cuivre dissous en faisant passer quelques bulles d'hydrogène sulfuré.

Au contact de l'acide chlorhydrique fumant (2 à 3 fois le volume de la solution d'indicane), la liqueur précédente se couvre peu à peu d'une couche cuivrée, que l'on recueille sur un filtre après quelques jours seulement. On lave le filtre avec de l'éther qui dissout l'indirubine ou indigo rouge (urrhodine), et l'on peut faire cristalliser dans l'alcool la matière bleue (*indigotine*) laissée sur le filtre (*fig.* 37).

255. *Différentes formes de l'indigotine.* — On rencontre, mais fort rarement, des urines qui contiennent de l'indigotine cristallisée, sous des formes assez différentes apparemment de celles de l'indigotine de l'urine cristallisée artificiellement (*fig.* 37). Mais les formes observées me paraissent dérivées du même système cristallin.

Parfois aussi l'indigotine se trouve dans le sédiment urinaire à l'état de granulations amorphes, transparentes, d'un beau bleu, mélangées çà et là à des masses d'une teinte rouge ou orangée.

Celles-ci contiennent la matière rouge indirubine et souvent aussi le pigment urinaire normal.

Fréquemment, en examinant des sédiments urinaires, on rencontre des plaques de formes irrégulières, de couleur bleue, tantôt claire, tantôt foncée, qui semblent des détritus épithéliaux teints par de l'indigotine. Ces plaques

ne paraissent désigner aucun état morbide ; elles ne sont jamais en assez grand nombre pour qu'il soit possible d'en faire une étude chimique. Ces fragments d'indigotine ou de matière organique colorés par de l'indigotine se voient également dans les urines des individus en bonne santé, comme aussi chez les malades.

256. **Urines vertes.** — Le plus ordinairement les urines vertes doivent leur coloration à la présence du pigment biliaire, et plus particulièrement à la bilirubine ; dans presque tous ces cas, le malade a une teinte ictérique très-marquée. (Voir *Urine ictérique*.)

Très-rarement un sédiment urinaire a une légère teinte verdâtre due à un mélange du pigment bleu avec un sédiment jaune ou rougeâtre. Le repos et l'examen microscopique du sédiment mettent bientôt en évidence la cause de cette coloration.

257. **Recherche des matières colorantes de la rhubarbe, du séné.** — Il ne faut pas confondre, avec l'urine ictérique, l'urine des individus qui ont pris quelques préparations de rhubarbe, de séné, ou de toute autre substance végétale contenant de l'acide chrysophanique. L'essai par l'acide nitrique nitreux ne décèle ni la bilirubine ni ses dérivés.

Vient-on à ajouter un alcali caustique (soude, potasse ou ammoniaque), on produit une coloration rouge parfois assez intense, plus manifeste après la filtration du liquide. Cette coloration indique la présence de l'acide chrysophanique.

Les urines qui contiennent les principes colorants de la rhubarbe déposent ordinairement des cristaux d'oxalate de chaux, car ce sel abonde dans la rhubarbe.

On peut isoler les principes colorants de la rhubarbe que renferme l'urine, en saturant ce liquide de sulfate d'ammoniaque. La matière colorante se sépare à l'état de poudre amorphe ; on la recueille sur un filtre ; quand tout le liquide s'est écoulé, on traite le filtre (non lavé) par

l'alcool et les autres dissolvants des matières colorantes de la rhubarbe.

L'ammoniaque dissout ce résidu ; la coloration rouge ou rosée de la solution, due à l'acide chrysophanique, est la preuve de l'existence des parties solubles de la rhubarbe dans le liquide. Quelques grammes d'urine suffisent pour faire reconnaître le pigment rhéique, alors que l'œil serait absolument impuissant à distinguer la plus minime coloration jaune spéciale à la rhubarbe.

258. **Recherche de la santonine. — Semen-contrà.** — Après l'usage de la santonine, comme aussi du semen-contrà, l'urine devient rouge ou rosée quand on l'additionne de potasse caustique. Un acide fait disparaître la coloration ; une nouvelle addition d'alcali caustique la fait réapparaître.

ACIDE URIQUE, $C^{10}H^4Az^4O^6$.

259. L'acide urique constitue la masse entière de certains calculs vésicaux ; il y existe soit libre, soit combiné aux bases. L'urine en renferme quelques décigrammes chaque jour. Le sang n'en contient que des traces. L'acide urique libre ou en combinaison avec la soude est l'élément principal des concrétions articulaires des goutteux. On le trouve en grande quantité dans les excréments des serpents et des oiseaux et dans le guano.

L'acide urique pur est blanc, cristallin, soluble dans 14 à 15,000 fois son poids d'eau à la température ordinaire, et dans 18 à 1900 parties d'eau bouillante. L'urine normale paraît en dissoudre davantage. L'éther, l'alcool, les carbures d'hydrogène ne

le dissolvent pas. Il est insoluble dans l'acide chlorhydrique, tandis que l'acide sulfurique concentré le dissout très-aisément et se combine même avec lui ; mais l'eau détruit cette combinaison et l'acide urique se dépose de nouveau. On a utilisé cette propriété de l'acide sulfurique à la purification de l'acide urique.

Les alcalis caustiques le dissolvent très-aisément.

L'acide urique pur est à peu près sans action sur le papier de tournesol.

Fondu avec de la potasse caustique, il donne du cyanure de potassium, de l'oxalate et du carbonate de potasse.

Il n'est pas volatil ; chauffé en vase clos, il brunit, noircit, laisse dégager de l'urée, de l'acide cyanhydrique, des produits ammoniacaux et pyrogénés mal définis, enfin il laisse dans l'appareil un résidu de charbon. Sur les parois de l'appareil, on trouve aussi des cristaux d'acide cyanurique.

Il est entièrement précipité de ses dissolutions salines par le sous-acétate de plomb.

Les agents oxydants, le bioxyde ou oxyde puce de plomb, par exemple, décomposent l'acide urique en allantoïne, urée et acide oxalique ; ces derniers sont à leur tour transformés en acide carbonique et en ammoniaque. Le permanganate de potasse donne le rendement d'allantoïne indiqué par la théorie quand on l'emploie pour oxyder l'acide urique.

L'iode agit également comme un agent oxydant

en présence de l'eau, ce qui explique la décoloration de l'iodure bleu d'amidon par l'urine.

L'acide urique, dissous dans un alcali caustique, agit comme réducteur sur la liqueur de Fehling et en précipite de l'oxyde cuivreux Cu^2O. La même solution alcaline réduit rapidement aussi l'azotate d'argent à l'état d'argent métallique, et décolore la solution d'indigo.

260. Vus au microscope, les cristaux d'acide urique apparaissent presque toujours colorés en jaune, en roux, en orangé, parfois ils sont presque rouges. Les formes qu'ils revètent sont innombrables, j'en ai figuré un assez grand nombre dans les figures 38 et suivantes.

Les formes régulières sont les plus communes, elles sont principalement représentées dans la figure 38. Ces formes variées se superposent, se

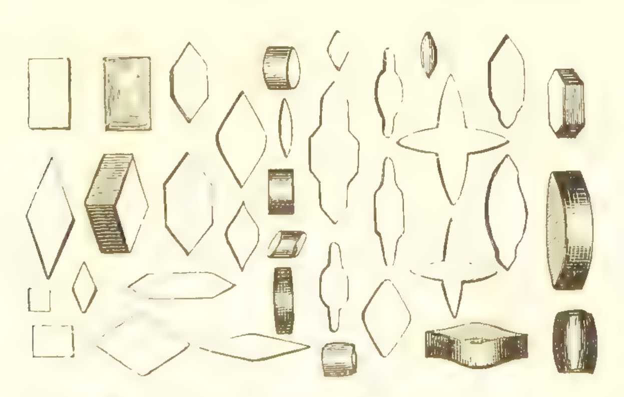


Fig. 38. — Acide urique. (Formes communes.)

groupent de mille façons. Dans les urines normales, les formes les plus régulières (le prisme à base rec-

tangle et le losange) sont les plus fréquentes.

Dans les urines chargées de pigment biliaire ou de pigment rouge hépatique, on rencontre les cristaux de la figure 39. C'est aussi dans les urines

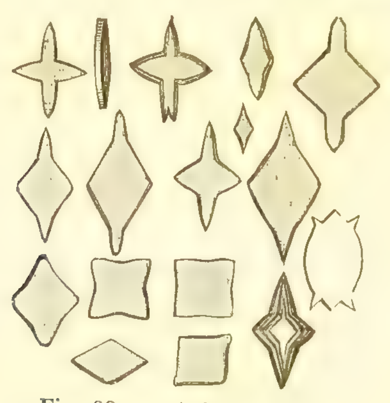


Fig. 39. — Acide urique.

très-chargées de pigment hépatique qu'on observe plus particulièrement les formes bizarres de



Fig. 40. — Acide urique dans les urines très-colorées.

lames d'épées, de poignards, de baïonnettes, de pierres à aiguiser, de gerbes et de rosaces (fig. 40).

Toutes s'assemblent, se superposent de mille façons pour produire les effets les plus bizarres, bien propres à dérouter les personnes peu familiarisées avec ce genre d'observation. La couleur jaune plus ou moins orangée ne fait presque jamais défaut ; c'est une indication précieuse qu'il ne faut jamais oublier.

Quelques-unes de ces formes bizarres méritent une attention toute spéciale, ce sont celles de clous, de stalactites et d'épines (*fig.* 41). En général, on



Fig. 41. — Acide urique.

les rencontre dans les urines chargées d'acide urique, contenant en même temps des globules rouges du sang et des leucocytes et une minime quantité d'albumine ; elles indiquent ordinairement la présence d'un calcul ou d'un gravier d'acide urique dans le rein. J'ai plusieurs fois prévu la présence d'un calcul urique sur ces simples données, et, dans tous les cas, l'événement a justifié mon pronostic. Les cristaux irréguliers précédents se rapprochent

beaucoup des formes déjà plus régulières *e*, *f*, *g*, *h*, *i*, *j* de la figure 42. Les cristaux *e*, *f*, *g* ne sont pas rares quand l'acide urique abonde dans l'urine et que le malade a déjà péniblement rendu quelques calculs d'acide urique.

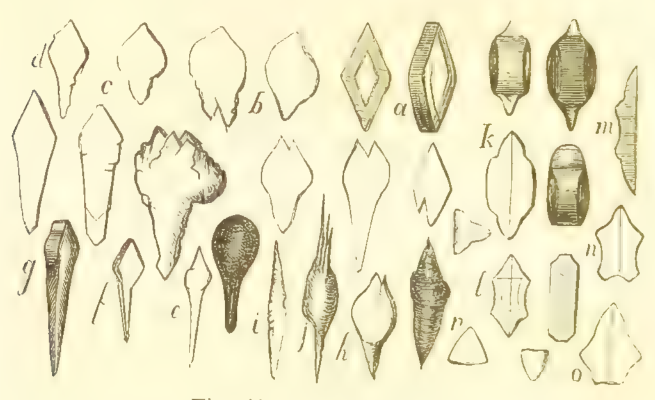


Fig. 42. — Acide urique.

Il est difficile d'assigner une cause bien définie à ces variétés de formes ; car deux urines de compo-

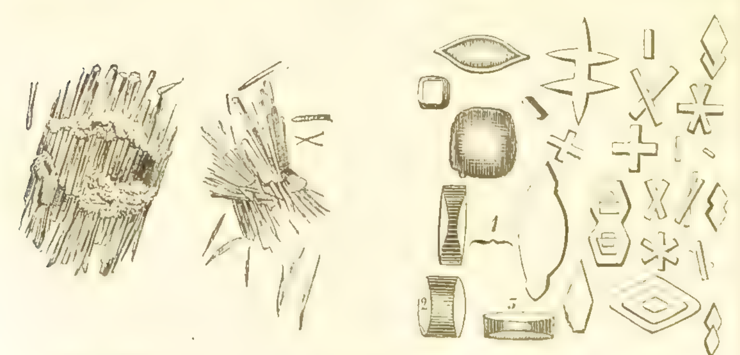


Fig. 43 et 44. — Formes diverses de l'acide urique.

sitions peu différentes peuvent présenter les formes prismatiques les plus déliées, celles d'aiguilles fines

disposées en faisceaux (*fig.* 43), comme aussi celles de prismes ou de losanges à angles arrondis et même celles de boules plus ou moins régulières (*fig.* 44, 45).

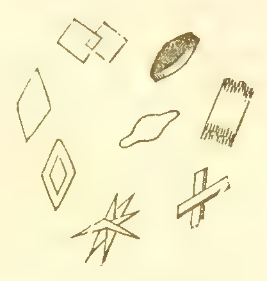


Fig. 45. — Acide urique.

261. **Essai caractéristique de l'acide urique.** — *Murexide.* — L'acide urique soumis à l'action de l'acide azotique dilué, à la température du bain-marie d'eau bouillante, se dissout d'abord avec une effervescence assez vive, se transforme principalement en alloxantine, et, si l'on poursuit la réaction de l'acide, l'acide urique se change surtout en alloxane. L'ammoniaque et les alcalis fixes en solution étendue donnent au résidu déjà rouge de magnifiques colorations pourpres rouges et violettes. Cette production de vives couleurs sert à caractériser l'acide urique ; elle fut découverte par Scheele (*Mém. de Chymie*, t. I, p. 199-220. Dijon, 1785).

Opération. — Prenez une capsule de porcelaine, placez-y, par exemple, 5 centigrammes (ou même quelques milligrammes) de la substance *broyée* sus-

pecte de contenir de l'acide urique, ajoutez 5 à 10 gouttes d'acide azotique ordinaire, puis quelques gouttes d'eau, chauffez doucement ce mélange sur la lampe à alcool en étalant le liquide sur les parois de la capsule. Une effervescence assez vive, due à un dégagement abondant de vapeurs acides, est le premier effet de la réaction ; celle-ci terminée, évaporez le résidu avec précaution, sans cesser d'étaler le liquide ; en se desséchant, ce résidu doit devenir *jaune clair*, puis graduellement il prend une couleur *rouge-minium* qui devient de plus en plus vive à mesure que l'on élève la température pour dégager les dernières traces d'acide. Cette coloration rouge est déjà la preuve de la présence de l'acide urique.

Pour plus de certitude, laissez glisser sur les parois de la capsule encore chaude une gouttelette d'ammoniaque, ou bien exposez ce résidu rouge au-dessus d'un flacon à large ouverture rempli d'ammoniaque, vous développerez une magnifique coloration *rouge* violacé.

262. En remplaçant l'ammoniaque par une solution de potasse ou de soude caustique, vous aurez une coloration *bleue*.

Dans la liqueur rouge obtenue par l'addition de l'ammoniaque, l'addition d'une solution de bichlorure de mercure donne un précipité *rosé* couleur fleur de pêcher, et l'azotate d'argent un précipité *violacé*. Il faut avoir soin de chasser l'excès d'am-

moniaque par une douce chaleur avant de verser les solutions d'argent et de mercure, et mieux encore opérer sur le résidu sec. Les précipités produits par les sels d'argent et de mercure conservent très-longtemps leur belle coloration dans l'air sec.

Le produit rouge-pourpre qui résulte de la réaction de l'acide azotique sur l'acide urique et de l'addition de l'ammoniaque a reçu le nom de murexide (1) et de purpurate d'ammoniaque. Il s'obtient à l'état de pureté et cristallisé en prismes à quatre pans, avec l'aspect brillant des élytres de la cantharide, ou de la cétoine dorée, quand on fait dissoudre dans l'eau bouillante une partie d'alloxane et 2,7 parties d'alloxantine ; la liqueur refroidie à 70°, additionnée de carbonate d'ammoniaque en quantité juste suffisante, dépose la murexide pendant le refroidissement.

Cette réaction si éminemment caractéristique de l'acide urique est facile à produire ; elle n'est empêchée ni par les carbonates, ni par les oxalates ni par les phosphates, aussi permet-elle de retrouver des traces d'acide urique au milieu d'un calcul presque exclusivement minéral. *La réaction de l'acide azotique sur l'acide urique se fait bien au bain-marie d'eau bouillante ;* un expérimentateur peu exercé pourra donc se servir exclusivement de

(1) *Murex*, petit coquillage d'où l'on extrayait la pourpre de Tyr.

cette source de chaleur, il n'aura pas à craindre de brûler le mélange, mais l'opération est beaucoup plus vite terminée sur la lampe à alcool.

La très-faible solubilité de l'acide urique et de ses sels permet de laver avec un peu d'eau distillée la substance dans laquelle on cherche à démontrer l'existence de l'acide urique. Ce lavage se fait dans une capsule de porcelaine, par simple décantation ; il rend l'action de l'acide azotique plus nette et plus rapide.

Si la matière où l'on recherche l'acide urique est riche en produits organiques, elle exige beaucoup plus d'acide azotique : on reconnaît que l'acide a été employé en quantité insuffisante quand le résidu brunit, noircit au fur et à mesure qu'il approche davantage de son entière dessiccation. L'addition de quelques gouttes d'acide azotique étendu de son volume d'eau pour continuer la réaction pare facilement à cet inconvénient. Il est avantageux de se servir d'une capsule de porcelaine très-grande relativement à la petite masse de matière sur laquelle on opère, afin de pouvoir mieux étaler le mélange pendant la réaction.

263. La cholestérine, soumise à l'action successive de l'acide azotique et de l'ammoniaque, donne une coloration rouge, mais l'addition consécutive de la soude ou de la potasse caustique au résidu ne donne pas la coloration violette comme avec la murexide.

La caféine, traitée aussi par l'acide azotique, donne un produit jaune pour résidu. Ce corps résiste assez bien à

une température élevée sans rougir, puis il devient brun. Mis au contact de l'ammoniaque, ce résidu devient rouge violacé et pourrait être confondu avec la murexide ; on l'en distinguera aisément par une goutte de potasse caustique qui ne donne pas la coloration bleu violacé.

La cystine donne aussi un résidu rouge-brun quand on la chauffe avec de l'acide azotique, mais l'addition de l'ammoniaque ne produit pas la coloration pourpre.

264. Urates. — L'acide urique est un acide bibasique ; il donne deux séries de sels : les urates neutres et les urates acides. Ces derniers sont généralement moins solubles que les urates neutres. L'acide carbonique enlève aux urates alcalins neutres la moitié de leurs bases et fait déposer des urates acides. L'acide carbonique existe normalement dans l'urine, on peut donc lui attribuer en partie la formation des dépôts d'urates acides, particulièrement de l'urate de soude que l'on rencontre si fréquemment. Mais l'acide carbonique est insuffisant pour déterminer le dépôt de l'acide urique libre et cristallisé qu'on observe si souvent après le refroidissement de l'urine. L'acide acétique, et, à plus forte raison, les acides sulfurique, chlorhydrique et azotique, isolent l'acide urique des urates.

265. Les urates acides sont à peu près sans action sur le papier de tournesol quand ils sont purs, mais dans l'urine ils rendent ce liquide généralement d'autant plus acide qu'ils existent en plus grande proportion. Les urates sont souvent mélan-

gés dans les sédiments urinaires, dans les calculs de la vessie et des reins.

Quand les urates existent à l'état de sédiments dans l'urine, la simple élévation de température de ce liquide les redissout, et si l'on ajoute alors $\frac{1}{100}$ d'acide chlorhydrique, on détermine un dépôt d'acide urique cristallisé, ordinairement d'un rouge vif, plus ou moins adhérent aux parois du vase.

La plus grande solubilité de l'acide urique dans les eaux alcalines a fait employer les eaux de Vichy dans le traitement de la gravelle urique. La lithine donnant un urate très-soluble a été employée dans le même but.

L'acide urique et les urates alcalins et terreux ne sont pas colorés quand ils sont purs, mais, en se séparant de l'urine pendant son refroidissement ou sous l'influence d'agents chimiques, ils se colorent en fixant les matières colorantes de l'urine. Aussi n'est-il pas rare d'observer une urine, très-colorée au moment de la miction, se décolorer à mesure que le sédiment d'acide urique ou d'urates se rassemble. Cette fixation de pigment aide à reconnaître l'acide urique et les urates à l'aide du microscope.

266. **Urate acide de soude**, $C^{10}H^3Az^4NaO^6$. — Ce sel est soluble dans 1100 à 1200 parties d'eau froide, et dans 125 d'eau bouillante, aussi est-il facile de le redissoudre dans l'urine. Au microscope, l'urate acide de soude se montre sous la

forme de masses étoilées, de boules dont la surface est hérissée de piquants. On trouve de l'urate de soude dans les *concrétions* que l'on rencontre chez les goutteux dans le voisinage des articulations. Suivant Bence Jones et R. Maly, leur composition pourrait être représentée par $C^{10}H^4Az^4O^6 + C^{10}H^3Az^4NaO^6$ (*fig.* 35, 36, 47).

Chauffé au rouge, l'urate de soude laisse du carbonate de soude ; la solution de ce sel fait effervescence au contact des acides et n'est pas précipitée par le bichlorure de platine. — Lire le § 270.

267. **Urate acide de potasse**, $C^{10}H^3Az^4KO^6$. — Il se dissout dans 800 parties d'eau à la température ordinaire et dans 70 à 80 parties d'eau bouillante. Il accompagne presque toujours l'urate acide de soude. Chauffé au rouge, l'urate de potasse laisse un résidu de carbonate de potasse, effervescent au contact des acides, et dont la solution est précipitable par le bichlorure de platine.

268. **Urate acide d'ammoniaque**, $C^{10}H^3Az^4AzH^4O^6$. — Le sel neutre n'est pas connu. Le sel acide s'obtient en chauffant l'acide urique dans un excès d'ammoniaque. Il est soluble dans 1,600 parties d'eau froide.

Ce sel se rencontre fréquemment dans les urines putréfiées, sous la forme de boules, tantôt d'une ténuité extrême, d'autres fois volumineuses, lisses ou

hérissées de prolongements pointus. Dans quelques cas ces boules sont réunies entre elles à la façon des haltères. Elles sont ordinairement mélangées à

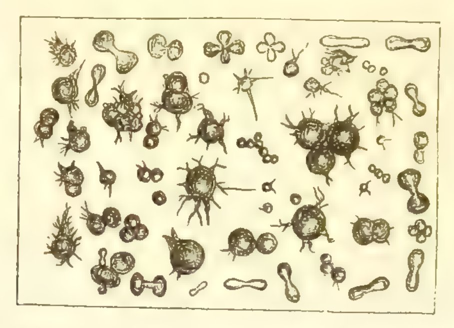


Fig. 46. — Urate d'ammoniaque d'une urine putréfiée.

du phosphate ammoniaco-magnésien, à du phosphate de chaux amorphe, à du pus, etc.

Il faut prendre garde de considérer comme étant de la sarcine (*fig.* 28) des granulations d'urate de soude ou d'ammoniaque.

269. Dans les *urines acides*, le dépôt rouge briqueté ou rosé, quelquefois simplement jaune-roux si fréquemment observé dans les urines fébriles est constitué par de l'urate de soude. Souvent, mais à tort à mon avis, on l'a dit constitué par de l'urate d'ammoniaque ou par un mélange d'urate d'ammo-

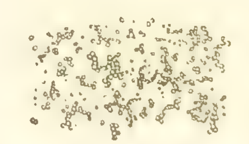


Fig. 47. — Urate de soude.

niaque et d'urate de soude. Ce sédiment rosé (*fig.* 47) se redissout aisément dans l'urine chauffée vers 40

ou 50° et se dépose de nouveau si l'urine est conservée dans un milieu froid. La coloration de ces fines granulations est due à la fixation du pigment urinaire; aussi est-elle presque nulle dans les urines peu colorées et de coloration très-intense dans les urines chargées de pigment, plus particulièrement d'urobiline.

Toute dissolution d'acide urique ou d'urate dans un alcali caustique, rendue limpide par le repos ou la filtration, donne un dépôt d'urate d'ammoniaque quand on y verse une solution saturée de chlorhydrate d'ammoniaque. Cet urate d'ammoniaque ne se dissout pas dans l'ammoniaque en excès, et l'acide chlorhydrique dilué met en liberté son acide urique qui prend peu à peu la forme cristalline. Il donne de la murexide par l'acide azotique (262) et, si on le chauffe dans un tube de verre avec quelques gouttes de lessive de soude caustique, il perd son ammoniaque. L'odeur de l'ammoniaque serait déjà une preuve de sa présence, mais elle est peu facile à percevoir quand il n'y a qu'une petite quantité de gaz dégagé. Il vaut mieux plonger dans le tube à essai un papier de tournesol rougi, enroulé, sans lui laisser toucher les parois du tube : ce papier bleuit immédiatement dans la vapeur ammoniacale. De plus, en approchant de l'orifice du tube une baguette de verre plongée dans l'acide chlorhydrique, ou plus simplement encore le bouchon d'un flacon d'acide chlorhydrique, il se produit un nuage

blanc de chlorhydrate d'ammoniaque, résultant de la combinaison de l'acide avec la base volatile.

A l'aide du microscope, on peut distinguer l'urate d'ammoniaque des urates de soude et de potasse. Pour cela, on traite l'urate par une goutte d'acide chlorhydrique, sur une plaque de verre, on laisse lentement la cristallisation s'effectuer. On observe alors des cristaux d'acide urique, des cubes de chlorures de potassium ou de sodium ou des arborisations de chlorhydrate d'ammoniaque.

L'incinération ne laisse pas de résidu avec l'urate d'ammoniaque; on retrouve après l'incinération des urates alcalins les carbonates correspondants.

270. **Urate neutre de chaux**, $C^{10}H^2Az^4Ca^2O^6 + 2$ aq. — Cet urate forme des calculs et des sédiments urinaires peu colorés, presque blancs; il est très-peu soluble à froid, et ne se dissout guère mieux à chaud. L'urate acide de chaux, $C^{10}H^3Az^3CaO^6 + 2$ Aq, se dissout dans 276 parties d'eau bouillante et 603 parties d'eau froide, et pendant le refroidissement d'une solution saturée bouillante il se dépose en aiguilles groupées en mamelons. Ces sels ne font pas effervescence quand on les arrose avec de l'acide chlorhydrique. Chauffés au rouge, ils laissent un résidu de carbonate de chaux qui se dissout avec effervescence dans l'acide chlorhydrique pur dilué, et la solution (ClCa) présente tous les caractères d'un sel soluble de chaux; c'est ainsi qu'addi-

tionnée de chlorhydrate d'ammoniaque en suffisante quantité, elle n'est pas précipitée par l'ammoniaque exempte de carbonate d'ammoniaque ; elle est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque à l'état d'oxalate de chaux insoluble dans l'ammoniaque et dans l'acide acétique, et soluble dans les acides minéraux. Cette solution de chlorure de calcium donne par évaporation à siccité un résidu déliquescent, dont la solution additionnée de carbonate de soude dépose du carbonate de chaux parfaitement blanc.

271. **L'urate de magnésie** donne par la calcination un résidu de charbon et de carbonate de magnésie. Il entre dans la composition de quelques calculs.

272. **L'urate de lithine**, $C^{10}H^3Az^4LiO^6$, est le plus soluble des urates, bien qu'il soit un urate acide. Il est soluble dans 39 parties d'eau bouillante, dans 116 parties d'eau à 39° et dans 367 parties d'eau à 20°. Cette grande solubilité relative fait employer la lithine au traitement des graviers d'acide urique.

273. **Extraction et dosage de l'acide urique de l'urine.** — Pour extraire l'acide urique de l'urine humaine, en même temps que pour en apprécier la quantité, filtrez l'urine pour en séparer les éléments anatomiques en suspension. Si l'urine

n'était pas acide, ajoutez-y d'abord suffisamment d'acide acétique pour que sa réaction devienne acide, puis filtrez-la.

Cela fait, prenez 200 à 400 grammes de cette urine et ajoutez-y 3 p. 100 d'acide chlorhydrique pur et fumant ; laissez reposer pendant 24 heures au moins dans un milieu froid. L'opération se fait dans un verre large qu'il est facile de nettoyer plus tard avec le doigt (*fig.* 48).



Fig. 48.

En plaçant dans la glace fondante le verre où doit s'effectuer le dépôt d'acide urique, la précipitation en devient plus rapide et plus complète. En été, je maintiens le vase qui renferme le mélange d'urine et d'acide chlorhydrique dans une terrine que je remplis de glace concassée et de sel marin. Je recouvre le tout et j'attends au moins vingt heures avant de recueillir l'acide urique, et trente heures si rien ne me presse.

L'acide urique déposé est ordinairement roux ou rouge. On le reçoit sur un filtre de papier ; on verse d'abord le liquide, et sur la fin de l'opération on entraîne l'acide urique sur le filtre avec les dernières portions de liquide. Finalement on rince le

verre avec quelques grammes d'eau distillée ; puis, quand tout le liquide aqueux est filtré, on rince le verre à précipiter avec de l'alcool, en détachant les dernières parcelles d'acide urique avec la pulpe de l'indicateur, et on renouvelle le lavage à l'alcool de façon à ne laisser dans le verre aucune trace d'acide urique visible à la loupe, et à l'entraîner totalement sur le filtre. L'alcool dépouille l'acide urique d'une partie des matières colorantes, il enlève l'acide hippurique sans dissoudre l'acide urique lui-même. L'alcool a aussi pour effet de débarrasser le filtre des dernières traces de l'acide chlorhydrique ; cet acide minéral rendrait le papier du filtre séché à 100° centigrades extrêmement friable et la séparation de l'acide urique deviendrait difficile et inexacte.

Ainsi précipité, l'acide urique est grenu, facile à détacher du filtre, ce qui permet de peser le précipité séparé du filtre, sans tenir aucun compte du poids de ce dernier.

L'acide urique n'est pas rigoureusement pur, il entraîne une certaine quantité de matière colorante qui compense en partie la perte due à la faible solubilité de l'acide urique dans l'urine acide. On corrige le défaut du procédé, relativement à la solubilité de l'acide urique, en ajoutant $0^{gr},0045$ par chaque 100 centimètres cubes d'urine et d'eau de lavage (Zabelin).

274. Quand l'urine est très-pauvre en acide urique, comme cela arrive chez les polyuriques, con-

centrez-la au cinquième de son volume, même au delà, filtrez après acidulation légère, ajoutez l'acide chlorhydrique, et laissez déposer l'acide urique.

Ce procédé ne semble tout d'abord applicable qu'à l'urine exempte de sédiment. Il n'en est point ainsi, car il est facile de tourner la difficulté dans la plupart des cas en élevant la température du liquide de manière à redissoudre tout le dépôt ; il est nécessaire de chauffer la masse entière. Pendant que le liquide est encore très-chaud, filtrez-le, prenez-en 200 à 400 grammes, ajoutez-y 3 p. 100 d'acide chlorhydrique pur et laissez déposer l'acide urique.

Si quelques circonstances rendaient impossible cette redissolution du sédiment urique par la chaleur, dosez l'acide urique du liquide, puis séparément l'acide urique du sédiment.

275. **Dosage de l'acide urique d'une urine albumineuse.** — L'addition d'un acide minéral à une urine albumineuse déterminerait la précipitation partielle de l'albumine en même temps que celle de l'acide urique. Il faut donc remplacer l'acide chlorhydrique par 5 p. 100 d'acide phosphorique tri-hydraté très-concentré.

Il est bien souvent avantageux d'opérer de la façon suivante, surtout si l'urine contient du sang, du pus, des éléments anatomiques divers.

Prenez 300 centimètres cubes d'urine albumi-

neuse brute rendue bien homogène par l'agitation, portez-la à l'ébullition, ajoutez assez d'acide acétique pour la rendre très-franchement acide, filtrez le liquide bouillant, lavez le filtre (quelques grammes d'eau suffisent) et additionnez le liquide filtré de 3 pour 100 d'acide chlorhydrique. Recueillez l'acide urique après vingt-quatre heures de repos en vous conformant aux données précédentes. En portant le liquide à l'ébullition après l'avoir acidulé, on retient sur le filtre l'albumine, les globules rouges, les leucocytes ; tandis que l'acide urique et les urates restent en totalité en solution dans la liqueur encore chaude.

276. **Dosage de l'acide urique par l'acide sulfureux.** — J'ai fait avec succès des expériences de dosage de l'acide urique à l'aide de l'acide sulfureux. Un courant de gaz acide sulfureux traverse l'urine jusqu'à saturation, puis le vase est couvert et maintenu dans un milieu froid pendant vingt-quatre heures. L'avantage de ce procédé, que je n'ose recommander d'une façon absolue faute d'expériences comparatives assez nombreuses, présente cet avantage marqué, qu'il est facile de dégager l'acide sulfureux (après la précipitation de l'acide urique) par une simple élévation de la température, et d'utiliser l'urine à un dosage de sucre, car l'acide sulfureux n'altère en rien la coloration de l'urine ni le sucre qu'elle renferme. D'autre part, il est facile de s'assurer pour ce dosage de sucre (par le saccharimètre après la précipitation par l'acétate basique de plomb) que l'on opère bien sur le poids de liquide mis en expérience. Cette méthode trouve surtout son application dans les cas où l'on ne dispose que d'une petite quantité d'urine.

277. Extraction de l'acide urique des calculs, des excréments de serpents ou d'oiseaux, des sédiments urinaires. — Réduisez ces substances en poudre, puis dissolvez-les à chaud dans une solution de soude ou de potasse caustique pas trop concentrée, au 1/20 par exemple. Maintenez le liquide bouillant tant qu'il dégage des vapeurs ammoniacales qui bleuissent le papier de tournesol rougi. L'alcali caustique dissout l'acide urique, les matières grasses et extractives, différents sels ; filtrez la liqueur dans un tissu de toile pour séparer les matières indissoutes. Faites passer dans le liquide un courant d'acide carbonique, pour saturer l'alcali libre et le transformer en carbonate de potasse ; ce carbonate alcalin garde en dissolution les matières résineuses et extractives, tandis qu'au fur et à mesure de la saturation, il se dépose un sel grenu (urate acide de potasse ou de soude) presque insoluble. Recueillez ces cristaux d'urate acide sur un filtre de papier et mieux encore sur une toile à tissu serré, pressez-les pour exprimer l'eau mère qui les baigne. Lavez-les avec un peu d'eau froide et exprimez de nouveau. Pour en obtenir de l'acide urique pur, dissolvez à chaud ces cristaux grenus dans une solution de potasse caustique au 1/30, filtrez à travers un tissu de toile, ajoutez de l'acide chlorhydrique pur et dilué en léger excès : l'acide urique se déposera et prendra peu à peu un aspect cristallin ; au bout de vingt-quatre heures, recueil-

lez-le sur un filtre et lavez-le à l'eau froide. Il faut souvent recommencer deux ou trois fois la cristallisation pour avoir de l'acide urique tout à fait pur.

Quand la matière brute dont on veut extraire l'acide urique est très-chargée de substances organiques étrangères, remplacez dans un premier traitement l'acide carbonique par l'acide chlorhydrique. Vous aurez de l'acide urique très-impur que vous laverez et redissoudrez dans une solution alcaline et précipiterez par l'acide carbonique à l'état d'urate acide, en vous conformant aux données de l'alinéa précédent.

On peut aussi précipiter l'acide urique de sa solution alcaline en y versant une solution de chlorhydrate d'ammoniaque. Il se dépose à l'état d'urate acide d'ammoniaque, en même temps qu'il se forme du chlorure de potassium ou de sodium.

L'acide urique extrait du guano et des excréments d'oiseaux est difficilement obtenu à l'état de pureté. Il est ordinairement grisâtre. Pour le purifier, M. W. Gibbs propose de le dissoudre dans une solution de potasse caustique, d'ajouter 5 p. 100 de bichromate de potasse, de faire bouillir et de précipiter par l'acide chlorhydrique. On fait bouillir le précipité avec de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à ce qu'il soit blanc et donne une solution potassique incolore.

278. **Extraction de l'acide urique des organes, du sang, des sécrétions.** — Si la ma-

tière est solide, divisez-la mécaniquement en particules très-fines, traitez-la ensuite par l'eau bouillante à plusieurs reprises, réunissez les liqueurs pour les évaporer à siccité. Lavez le résidu avec de l'alcool pour enlever les corps gras, puis reprenez-le par l'eau bouillante, filtrez et ajoutez au liquide ainsi préparé 2 p. 100 d'acide acétique cristallisable.

Les liquides albumineux, les caillots de sang seront épuisés par l'eau bouillante, le liquide évaporé à siccité, le résidu repris par l'eau bouillante à plusieurs reprises, enfin ce dernier liquide sera additionné de 2 p. 100 d'acide acétique concentré. L'examen microscopique (261), la production de la murexide par l'acide azotique et l'ammoniaque (262) décèlent la nature du précipité.

279. **Extraction de l'acide urique d'une très-petite quantité de liquide**. — Si vous n'avez à votre disposition qu'une très-petite quantité de liquide, 5 à 6 grammes d'urine ou de sérum par exemple, versez-la dans un grand verre de montre, ajoutez-y de l'acide acétique concentré (1 goutte par gramme au moins), plongez dans le mélange un *fil de lin* de deux ou trois centimètres de longueur, et abandonnez le tout pendant vingt-quatre heures dans un endroit frais. Les cristaux d'acide urique se déposent lentement sur le fil de lin, avec des formes assez nettes pour en rendre l'examen microscopique très-convaincant (Garrod).

280. **Quantité d'acide urique rendue chaque jour.** — Elle est aussi variable dans l'état de santé que dans l'état de maladie. Longtemps on a dit que l'acide urique était à peu près 1/30 du poids de l'urée rendue dans le même temps. Ranke a trouvé 1/80 à 1/50.

Il faut toujours rapporter la quantité d'acide urique non-seulement au volume d'un litre, mais surtout à la quantité d'urine rendue chaque jour.

Le rôle exact de l'acide urique dans l'économie est encore ignoré ; bien que des agents oxydants transforment partiellement l'acide urique en urée, c'est une simple vue de l'esprit de dire que l'acide urique est un degré moins parfait de la combustion des matières azotées. Quand l'urée augmente dans l'urine en même temps que l'acide urique, ce n'est probablement pas aux dépens de ce dernier, mais aux dépens de l'économie tout entière par l'intermédiaire du sang. L'état de santé le plus parfait, la respiration la plus aisée, n'empêchent pas que l'urine contienne de l'acide urique libre ou combiné dans une proportion notable. L'acide urique est un élément normal de l'urine, il ne disparaît que dans des cas pathologiques (polyurie) ; le plus souvent, d'ailleurs, il ne fait que diminuer de quantité.

En raison même de leur acidité plus grande, certaines urines sucrées paraissent très-chargées d'acide urique. Cela ne s'observe que dans les cas où la quantité d'urine rendue chaque jour n'est pas augmentée. Mais un dosage régulier démontre que dans la plupart des cas il n'en est rien. D'ailleurs l'agitation prolongée des urines (en voyage) rend souvent le dépôt de l'acide urique et des urates presque aussi parfait que si on leur avait ajouté une petite quantité d'un acide minéral.

On constate assez fréquemment un excès réel de l'acide urique rendu chaque jour chez les rhumatisants, les goutteux, les malades atteints d'affections fébriles. Mais il faut tenir exactement compte du volume de l'urine rendue pendant les vingt-quatre heures ; car il arrive assez souvent que les urines riches en acide urique sont rendues en quantité inférieure à 1 litre dans l'espace de vingt-quatre heures.

Le poids de l'acide urique rendu chaque jour ne me paraît pas dépasser 60 centigrammes chez un adulte en bonne santé.

Chez les individus en bonne santé la proportion d'acide urique que contient l'urine est à peu près exprimée en centigrammes par litre en multipliant par 2 les deux derniers chiffres de sa densité. Une urine de densité 1,030 fournit ordinairement $0^{gr},60$ d'acide urique par litre, ou 30×2. Les urines de densités, 1,025 — 1,015 — 1,010 — 1,005 contiennent en moyenne $0^{gr},50$ — $0^{gr},30$ — $0^{gr},20$ — $0^{gr},10$ d'acide urique. Dans les cas pathologiques les proportions de l'acide urique sont des plus variables.

Je considère comme non exagéré un poids d'acide urique égal au centième du poids des matières fixes de l'urine. Si cette proportion est gardée, bien que le poids absolu de l'acide urique soit élevé, il n'y a pas exagération. Il est bien entendu que le poids du sucre dans les urines des glycosuriques n'entre pas en compte.

ACIDES DIVERS.

281. Acide hippurique, $C^{18}H^{9}AzO^{6} = C^{18}H^{8}AzO^{5},HO$. — L'urine de l'homme contient rarement une quantité notable d'acide hippurique, tandis que l'on en retire de l'urine des herbivores jusqu'à 1 p. 100 et même davantage. L'urine de l'homme renferme 3 à 4 décigrammes au plus d'acide hippurique par vingt-quatre heures ; la quantité d'acide urique s'élève au double. Quelques aliments d'origine végétale, les prunes par exemple, augmentent considérablement la quantité d'acide hippurique rendue par l'homme en vingt-quatre heures, au point de l'élever à 2 grammes. Les baies d'airelle, les ronces des marais, qui contiennent de l'acide quinique, l'essence d'amandes amères, les acides benzoïque, cinnamique, quinique, produisent le même effet que les prunes. Sous l'influence du régime lacté M. Bouchardat a vu la proportion d'acide hippurique s'élever à $2^{gr},23$ par kilogramme d'urine.

L'acide hippurique cesse de se montrer dans l'urine des chevaux soumis à l'abstinence, l'acide urique apparaît à sa place (Leconte).

L'acide hippurique est inodore, incolore ; il possède une très-légère saveur amère. Il se dissout dans 600 parties d'eau froide, et dans une bien moindre quantité d'eau bouillante ou d'alcool. L'éther ne le dissout presque pas. Ses solutions rougissent le papier de tournesol. Il se dissout dans le phosphate de soude comme l'acide urique.

Chauffé dans un petit tube de verre, il fond en un liquide limpide, oléagineux, qui se prend en une masse cristalline blanche quand on laisse refroidir. Si l'on élève la température à 240°, son point d'ébullition, il donne un sublimé formé en grande partie d'acide benzoïque, quelques produits pyrogénés oléagineux de couleur rouge qui possèdent l'odeur du mélilot officinal ou de la fève Tonka (benzonitrile), et il reste dans l'appareil distillatoire un résidu de charbon.

Si la température est brusquement voisine du rouge, il se produit beaucoup d'acide cyanhydrique, et une bien moindre quantité d'acide benzoïque.

Ce sublimé d'acide benzoïque et l'odeur agréable de fève Tonka qui se dégage pendant la sublimation caractérisent l'acide hippurique. Sa faible solubilité dans l'éther le distingue nettement de l'acide benzoïque, qui est très-soluble dans ce dissolvant.

Des réactions nombreuses peuvent encore être mises à profit pour caractériser cet acide.

Quand on chauffe l'acide hippurique avec un acide minéral (acide chlorhydrique, sulfurique, azotique...), il s'assimile les éléments de l'eau et se dédouble en acide benzoïque et en glycocolle ou sucre de gélatine :

$$\underbrace{C^{18}H^{9}AzO^{6}}_{\text{Acide hippurique.}} + 2HO = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}}$$

On se sert ordinairement d'acide chlorhydrique concen-

tré pour opérer cette réaction ; quand l'ébullition a duré une demi-heure, on laisse refroidir, il se dépose de l'acide benzoïque cristallisé.

Ce dédoublement est provoqué par l'ébullition avec la soude ou la potasse caustique (Dessaignes) et par la putréfaction des matières azotées. C'est en laissant putréfier l'urine de vache que l'on prépare dans le commerce de grandes quantités d'acide benzoïque.

Si l'on dissout de l'acide hippurique dans l'acide azotique et que l'on fasse passer un courant de bioxyde d'azote dans la liqueur, il se dégage de l'azote, et il se produit de l'acide benzoglycollique :

$$\underbrace{C^{18}H^{9}AzO^{6}}_{\text{Acide hippurique.}} + AzO^{3} = \underbrace{C^{18}H^{8}O^{8}}_{\text{Acide benzoglycollique.}} + 2Az + HO.$$

L'acide benzoglycollique donne des vapeurs d'acide benzoïque quand on le chauffe. Il se décompose sous l'influence des acides en acides benzoïque et glycollique ($C^{4}H^{4}O^{6}$) :

$$\underbrace{C^{18}H^{8}O^{8}}_{\text{Acide benzoglycollique.}} + 2HO = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^{4}H^{4}O^{6}}_{\text{Acide glycollique.}}$$

Si l'on chauffe une petite quantité d'acide hippurique dans une capsule de porcelaine avec quelques gouttes d'acide azotique très-concentré et que l'on dessèche le résidu, celui-ci, chauffé dans un tube de verre, dégage une forte odeur d'essence de cannelle ou de nitrobenzine (essence de myrbane). Les acides benzoïque et cinnamique donnent dans les mêmes circonstances des produits très-peu différents par leur odeur de ceux de l'acide hippurique.

282. *Extraction.* — L'acide hippurique se retire de l'urine de cheval ou de vache ; il faut une urine toute récente à cause de la facile transformation de l'acide hippurique en acide benzoïque.

Urine humaine. — Prenez 1 kilogramme d'urine environ, versez-y de l'eau de baryte tant qu'il se produit un précipité ; enlevez l'excès de baryte par quelques gouttes d'acide sulfurique dilué, en prenant garde d'en verser un excès. Filtrez, neutralisez exactement le liquide avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, évaporez au bain-marie, mettez le résidu dans 150 à 200 centimètres cubes d'alcool absolu dans un flacon bien fermé. Les succinates, le chlorure de sodium se précipiteront, et les hippurates resteront dissous dans l'alcool. Agitez le mélange à plusieurs reprises, laissez-le déposer, enfin, décantez le liquide. Évaporez l'alcool au bain-marie, mettez le résidu sirupeux dans un flacon, ajoutez-y de l'acide chlorhydrique pour le rendre acide, puis 100 à 150 centimètres cubes d'éther contenant un peu d'alcool, agitez le tout pour dissoudre l'acide hippurique. La solution éthérée laisse pour résidu de l'acide hippurique impur quand on la distille. Pour le purifier, on le dissout dans l'eau bouillante additionnée d'une quantité suffisante de chaux éteinte qui le fait passer à l'état d'hippurate, on ajoute un peu de noir animal pour enlever les matières colorantes et on filtre bouillant. L'a-

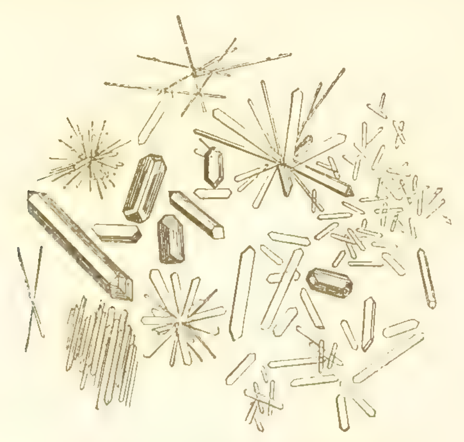


Fig. 49. — Acide hippurique.

cide chlorhydrique ajouté à la liqueur encore chaud s'empare de la chaux et laisse déposer des aiguilles d'acide hippurique pur (*fig.* 49) (Meissner). L'acide hippurique est

très-peu soluble dans l'éther pur; aussi emploie-t-on une grande quantité de ce liquide encore alcoolique relativement au poids de la matière dissoute.

283. *Urine de vache.* — L'urine de vache étant ordinairement la plus riche en acide hippurique, on en extrait cet acide, en la faisant bouillir pendant un quart d'heure avec un lait de chaux, on filtre, on évapore au bain-marie au 1/10 du volume primitif, puis on ajoute de l'acide chlorhydrique au résidu de manière à le rendre fortement acide. L'acide hippurique, qui est encore moins soluble dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique que dans l'eau, se dépose. On exprime les cristaux dans un linge, on les redissout dans 10 fois leur poids d'eau bouillante avec de la chaux, on ajoute un peu de noir animal, on filtre bouillant, et l'on décompose l'hippurate de chaux par l'acide chlorhydrique : l'acide hippurique se dépose.

284. M. Robert Wreden a proposé de doser l'acide hippurique à l'état d'hippurate de fer. La méthode est fondée sur l'insolubilité dans l'eau et la solubilité dans l'alcool du précipité que l'on obtient en versant un hippurate alcalin dans une solution de perchlorure de fer (*Journ. de pharm. et de chimie*, 1859, t. XXXVI, 3e série, p. 456).

285. Acide benzoique, $C^{14}H^{6}O^{4} = C^{14}H^{5}O^{3},HO$. — L'acide benzoïque est en aiguilles *très-facilement volatiles*, peu solubles dans l'eau froide, aisément solubles dans l'eau bouillante, *très-solubles dans l'éther*, ce qui les distingue de l'acide hippurique, et très-solubles dans l'alcool; il n'est pas immédiatement précipitable par l'acétate neutre de plomb, tandis que les benzoates alcalins sont immédiatement précipités. Si sa solution aqueuse est saturée par la soude caustique, le perchlorure de fer en précipite des flocons bruns de benzoate de sesquioxyde de fer; ce sel mis en suspension dans une petite quantité d'eau bouillante est décomposable par l'acide chlorhydrique qui en sépare des cristaux d'acide benzoïque. Ce chlorure de baryum additionné d'ammoniaque et d'alcool ne précipite pas la solution d'acide benzoïque. Le benzoate d'argent est soluble dans l'eau bouillante.

Chauffé sur une lame de platine, l'acide benzoïque donne des vapeurs irritantes.

286. Acide succinique. — L'acide succinique, $C^8H^4O^6,2HO$, cristallise en tables rhombes ou hexagonales, peu solubles dans l'eau froide, beaucoup plus solubles dans l'eau chaude, fusibles vers 180°, bouillant vers 235° C., en donnant de l'eau et de l'acide succinique anhydre. Il est peu soluble dans l'alcool et presque insoluble dans l'éther. L'acide azotique ne l'attaque pas, même à l'ébullition. L'acide sulfurique ordinaire le dissout à chaud, sans le décomposer.

La solution aqueuse neutralisée par la soude caustique donne avec le perchlorure de fer un précipité rouge brun pâle, de succinate basique de fer insoluble dans les acides, avec l'acétate neutre de plomb du succinate de plomb soluble dans l'acide azotique, à peu près insoluble dans l'acide acétique, avec l'azotate d'argent un précipité blanc d'azotate d'argent, avec le chlorure de baryum, après addition d'ammoniaque et d'alcool, un précipité blanc de succinate de baryum.

287. Acide phénique. — L'acide phénique, $C^{12}H^6O^2$ (acide carbolique, alcool phénylique), est en masse cristalline fusible vers 37°,5. Il bout vers 183°. Il est peu soluble dans l'eau ; l'alcool et l'éther le dissolvent aisément. Il coagule l'albumine et possède des propriétés antiputrides énergiques.

Staedeler a signalé l'acide phénique dans l'urine de l'homme, de la vache et du cheval. Bulinginsky a retiré de l'acide phénique de l'urine normale de la vache en l'acidifiant fortement par l'acide sulfurique, puis l'agitant avec de l'éther. L'éther laisse après son évaporation des cristaux d'acide hippurique. L'eau-mère de ceux-ci distillée sur du chlorure de calcium donne un liquide qui bleuit vivement par le perchlorure de fer.

La solution ordinaire de perchlorure de fer usitée dans les pharmacies, versée goutte à goutte dans une solution faible d'acide phénique, y produit une coloration violette qui peu à peu passe au brun.

Cette réaction n'est pas particulière à l'acide phénique ;

elle se produit avec les acides salicylique, mélilotique, hydrocumarique.

Les acides phénique, thymique et crésylique donnent une coloration bleue par l'action successive des hypochlorites et de l'ammoniaque.

L'eau bromée versée en excès dans une solution très-étendue d'acide phénique produit un précipité blanc et floconneux d'acide phénique tribromé. L'eau bromée donne encore un trouble très-net dans une liqueur qui ne contient que 1/43700 de son poids d'acide phénique. Avec le perchlorure de fer la réaction cesse d'être sensible au delà de 1/2100, à moins d'opérer sur une couche très-épaisse.

Pour s'assurer que le précipité produit par l'eau bromée est bien dû à l'acide phénique, on le recueille, on le soumet dans un tube de verre à l'action d'une petite quantité d'amalgame de sodium et d'eau, à une douce chaleur, en agitant sans cesse. Après quoi, le liquide sera versé dans une petite capsule et additionné d'acide sulfurique étendu : l'odeur caractéristique de l'acide phénique apparaîtra et ce produit se séparera en gouttelettes huileuses (Landolt). Quand le liquide sur lequel on opère ne contient que des traces d'acide phénique, on commence par le distiller avec de l'acide sulfurique ; on essaye les premières portions distillées.

L'eau bromée précipite l'aniline, la toluidine et la plupart des alcaloïdes usités dans la thérapeutique.

Quand l'acide azotique réagit sur l'acide phénique, il le change en acide picrique de couleur jaune ; ce produit se fixe avec une remarquable facilité et sans l'intermédiaire des mordants sur la laine, la soie, les plumes. Cette réaction n'est applicable qu'à l'acide phénique isolé ; on ne pourrait s'en servir avec l'urine.

Un copeau de sapin imbibé d'une solution phéniquée, plongé dans l'acide chlorhydrique, puis exposé au soleil, devient d'un bleu foncé. Cette réaction, qui n'est pas absolument propre à l'acide phénique, est ordinairement impraticable.

L'acide phénique réduit facilement à l'état métallique les azotates de mercure et d'argent ; tant d'agents réducteurs donnent le même résultat que cette réaction ne saurait faire reconnaître l'acide phénique.

Il est probable que dans un certain nombre de cas où l'on a cru caractériser l'acide phénique dans l'urine de l'homme et des animaux, en se servant du perchlorure de fer, la coloration violette pouvait tout aussi légitimement être attribuée à l'acide salicylique ou à quelques-uns de ses dérivés (voir § 2 8).

288. Acide salicylique. — L'acide salicylique $C^{14}H^5O^5,HO$, et les salicylates alcalins sont aujourd'hui très-employés en médecine. On a fréquemment besoin de caractériser l'acide salicylique et de le séparer de l'urine.

A l'état de pureté, l'acide salicylique est en aiguilles peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther, fusibles à 159°. Il est inodore s'il est pur; il se décompose quand on le sublime en donnant de l'acide phénique et de l'acide carbonique. Il suffit d'une petite quantité d'acide salicylique pour prévenir la putréfaction des substances les plus facilement putrescibles.

Additionnée d'une à quelques gouttes de perchlorure de fer, la solution d'acide salicylique devient violette, et d'un violet très-foncé si la quantité d'acide salicylique n'est pas excessivement faible. La dessiccation du mélange fait disparaître la coloration violette ; celle-ci reparaît au contact de l'eau. Un excès d'acide minéral empêcherait la production de la coloration violette.

La solution de sulfate de cuivre devient d'un vert d'herbe par une addition de salicylate de soude.

A froid, l'acide azotique très-concentré transforme l'acide salicylique en acide nitrosalicylique. A chaud, l'acide azotique ordinaire produit le même effet. L'acide azotique fumant ou un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique produit de l'acide picrique et de l'acide carbonique.

L'urine qui contient de l'acide salicylique additionnée de 1 à 5 grammes d'acide sulfurique par litre, puis agitée avec de l'éther sec, lui cède tout son acide salicylique. L'é-

vaporation de l'éther laisse un résidu que l'on peut dissoudre dans l'eau distillée pour constater sur lui les réactions propres à l'acide salicylique, et surtout la coloration violette par le perchlorure de fer. La même méthode donne l'acide phénique, l'acide benzoïque, l'acide thymique, la pyrocatéchine.

A la suite de l'usage de l'acide salicylique, on observe quelquefois une urine de couleur foncée, qui doit sa coloration brune à de la pyrocatéchine. Mais il est difficile, à cause de la présence simultanée de l'acide salicylique, d'obtenir la preuve de la présence de la pyrocatéchine.

289. **Acides divers.** — M. Staedeler a isolé trois autres acides : l'acide *taurylique*, l'acide *damalurique* et l'acide *damolique* ; ces acides ont été plus particulièrement constatés dans l'urine de vache ; on n'en a trouvé que de très-faibles quantités, et on ne sait rien de leur importance physiologique.

On a signalé la présence de l'acide *lactique* dans l'urine, non pas dans l'état de santé, mais dans quelques maladies où la digestion et la respiration sont fortement troublées. La présence de l'acide urique et de l'oxalate de chaux en notable proportion dans l'urine est presque toujours accompagnée d'acide lactique (Lehmann).

L'acide *acétique* et l'acide *butyrique* ont été trouvés dans l'urine de quelques diabétiques, même avant toute fermentation, et dans quelques cas où la digestion est profondément troublée.

L'*acide sulfhydrique* se montre dans quelques urines ; sa présence est manifestée par son odeur, et par son action sur les sels de plomb qu'il noircit et transforme en sulfure.

UREE, $C^2H^4Az^2O^2$.

290. **Propriétés chimiques.** — L'urée est un produit azoté que l'on rencontre dans divers liquides de l'économie, mais nulle part en aussi grande proportion que dans l'urine des carnivores. On a si-

gnalé sa présence dans le sang, l'humeur vitrée de l'œil, la liqueur amniotique, la sueur, le lait, la lymphe, le chyle, la bile.

Elle cristallise en longues aiguilles incolores, d'une saveur fraîche assez semblable à celle de l'azotate de potasse (salpêtre). Ses cristaux appartiennent au système du prisme droit à base carrée; ce sont des prismes à quatre pans terminés à leurs extrémités par une ou deux facettes obliques. Elle se dissout dans son poids d'eau froide, dans son poids d'alcool bouillant et dans cinq fois son poids d'alcool froid. L'éther non alcoolique ne la dissout pas sensiblement.

Chauffée sur une lampe de platine, elle fond, dégage de l'ammoniaque et finit par disparaître sans laisser de résidu, si la température est assez élevée. Mais si l'on opère en vase clos, en ménageant la température, on obtient entre autres produits de l'acide cyanurique, de l'amméline, du bicyanate d'ammoniaque.

Quoique sans action sur le tournesol, l'urée se combine avec la plupart des acides et se comporte à leur égard comme l'ammoniaque; en effet, comme les combinaisons correspondantes de l'ammoniaque, les sels d'urée sont anhydres quand leur acide est un hydracide, et ils possèdent au moins un équivalent d'eau quand leur acide est un oxacide. On n'a pas réussi à la combiner avec les acides urique, lactique, hippurique.

L'urée se combine avec certaines bases. On a beaucoup étudié, en vue du dosage de l'urée, ses trois combinaisons avec l'oxyde de mercure et avec l'azotate de mercure :

$$C^2H^4Az^2O^2,2HgO\,; \quad C^2H^4Az^2O^2,HO,2HgO,AzO^5\,;$$
$$— \quad 3HgO\,; \quad — \quad — \quad 3HgO,AzO^5\,;$$
$$— \quad 4HgO. \quad — \quad — \quad 4HgO,AzO^5.$$

Elle se combine avec différents sels métalliques. Elle s'unit au bichlorure de mercure, au chlorure de sodium, au chlorure de calcium, à l'azotate de chaux, etc. Mise au contact de certains sels hydratés, du sulfate de soude par exemple, elle les liquéfie, sans doute par affinité pour leur eau de cristallisation.

L'urée n'est pas précipitée par le bichlorure de mercure.

291. L'urée peut se combiner avec les éléments de l'eau et passer à l'état de carbonate d'ammoniaque :

$$C^2H^4Az^2O^2 + 4HO = 2(AzH^3,HO,CO^2).$$

Abandonnée à elle-même, une solution aqueuse d'urée se transforme peu à peu en carbonate d'ammoniaque. Cette transformation, très-lente quand il s'agit d'une solution d'urée pure, devient d'autant plus rapide que la température s'élève davantage. Elle est surtout favorisée par la présence des matières azotées en décomposition, jouant le rôle de

ferments ; aussi l'urée se décompose-t-elle avec une extrême facilité dans l'urine placée dans un milieu chaud, en lui communiquant cette odeur ammoniacale fétide bien connue de tous.

Les corps facilement putréfiables ne sont pas les seuls qui déterminent cette assimilation de l'eau et cette transformation de l'urée en sel ammoniacal. Chauffée avec les acides minéraux puissants, comme l'acide sulfurique, ou avec les alcalis concentrés (ptoasse caustique, soude, chaux sodée), l'urée donne encore de l'acide carbonique et de l'ammoniaque. Si l'on a fait usage d'un acide, il s'empare de l'ammoniaque, tandis que le gaz acide carbonique se dégage. Si, au contraire, on a eu recours à un alcali minéral, c'est l'acide carbonique qui reste en combinaison avec le réactif et l'ammoniaque qui se volatilise.

L'urée en solution aqueuse, chauffée dans un tube de verre fermé aux deux bouts à une température élevée, se transforme également (vers 140°) en carbonate d'ammoniaque.

De ces faits, il résulte que l'urée se comporte comme une amide, c'est-à-dire comme un sel ammoniacal auquel il manque 2 éq. d'eau : on peut la regarder comme de la carbamide (amide du carbonate d'ammoniaque) et remarquer que sa formule est exactement celle du cyanate d'ammoniaque :

$$C^2H^4Az^2O^2 = AzH^3,HO,C^2AzO.$$

292. Sels d'urée. — Le **chlorhydrate d'urée**, $C^2H^4Az^2O^2,HCl$, est très-soluble dans l'eau et sans aucun intérêt physiologique ni pathologique.

L'**azotate d'urée** est le plus important des sels d'urée. Il cristallise nettement (*fig.* 50), il est peu soluble dans l'eau froide et encore moins soluble dans l'eau alcoolisée ou acidulée par l'acide azotique. Il se dissout bien dans l'eau bouillante.

On l'obtient à l'état de pureté en versant de l'acide azotique pur dans une solution au dixième d'urée pure. Le mélange s'échauffe ; on l'abandonne à lui-même pendant vingt-quatre heures dans un lieu froid, avec un léger excès d'acide azotique (pour rendre le sel plus insoluble). Ce sel se dépose en cristaux blancs, $C^2H^4Az^2O^2,AzO^5,HO$, très-peu solubles dans l'eau. Pour les débarrasser des dernières traces

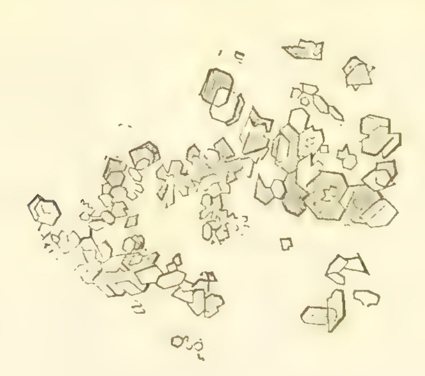


Fig. 50. — Azotate d'urée.

d'acide azotique, on les essore sur du papier et on les lave à l'alcool très-concentré, après quoi on les dessèche exactement.

L'azotate d'urée bien desséchée contient pour 100 parties :

Acide azotique (AzO^5)...................	43,89	100,00.
Urée....................................	48,80	
Eau.....................................	7,31	

De l'urine de chien (densité = 1,038) additionnée d'acide azotique m'a donné une grande quantité d'azotate d'urée en beaux cristaux, et en quelques jours, sans avoir subi d'évaporation. Cette formation facile d'azotate d'urée est rare avec l'urine de l'homme, ordinairement beaucoup moins riche en urée que celle des carnivores.

293. Si l'on ajoute une solution concentrée d'acide oxalique à une solution également concentrée d'urée, on détermine la formation d'un précipité cristallin d'**oxalate d'urée**, $2C^2H^4Az^2O^2,2(C^2O^3,HO)$. Ce sel est encore moins soluble dans l'eau que l'azotate d'urée ; l'alcool de densité 0,83 n'en dissout que $\frac{1}{60}$ de son poids.

Dissous dans l'eau chaude et additionné de chaux éteinte, ce sel se change en oxalate de chaux et en urée.

Le **phosphate d'urée** a été obtenu par M. Lehmann par l'évaporation de l'urine du porc.

294. **Production artificielle de l'urée.** — L'urée pouvant être considérée comme du cyanate d'ammoniaque, on produit ce corps artificiellement dans les laboratoires de chimie en mélangeant deux

solutions concentrées, l'une de cyanate de potasse, l'autre de sulfate d'ammoniaque. Il se précipite du sulfate de potasse ; on évapore le mélange de ces sels à siccité, puis on traite le résidu par l'alcool bouillant qui laisse indissous le sulfate de potasse, dissout le cyanate d'ammoniaque ou urée artificielle et la dépose pendant le refroidissement.

L'urée est d'ailleurs le produit d'un grand nombre de réactions chimiques, les unes se passant au sein de l'organisme, les autres dans de pures expériences de chimie. L'acide urique, la créatine, l'allantoïne, soumis à l'action de certains agents physiques ou chimiques, donnent de l'urée. On n'a jamais fait d'acide urique ni de créatine avec l'urée ; celle-ci, étant un produit du dédoublement de ces corps, constitue une molécule beaucoup plus simple qu'eux.

295. **Extraction de l'urée de l'urine.** — Pour retirer l'urée de l'urine, le seul cas intéressant à examiner ici avec détail, ajoutez à ce liquide la moitié de son volume d'eau de baryte, filtrez pour séparer un précipité abondant de phosphates alcalino-terreux et de sulfate de baryte. Évaporez le liquide à siccité au bain-marie, épuisez le résidu par l'alcool froid concentré, filtrez la solution alcoolique et évaporez-la à siccité. Reprenez le résidu par l'alcool absolu, et laissez évaporer lentement la dissolution ; si elle renfermait de l'urée, celle-ci

cristallisera. Vous aurez ainsi de l'urée légèrement colorée, que vous purifierez en la faisant de nouveau cristalliser après l'avoir fait bouillir dans l'eau ou dans l'alcool avec du noir animal purifié ou du charbon de sang.

L'emploi de l'alcool a pour but d'éliminer les sels minéraux, les urates, l'acide urique, l'acide hippurique que l'urine contient en abondance. La plupart du temps, alors même que l'évaporation d'une urine a lieu au bain-marie exclusivement, le résidu de son évaporation fait effervescence avec l'acide acétique. C'est parce que l'urée s'est en partie transformée en carbonate d'ammoniaque, surtout dans les derniers moments de la concentration ; un papier de tournesol rougi, suspendu au-dessus de la capsule de porcelaine dans laquelle se fait l'évaporation, bleuit très-rapidement. Afin de rendre la perte d'urée aussi faible que possible, on doit opérer à une température aussi basse que possible. Un appareil à faire le vide serait éminemment avantageux, mais il ne serait applicable qu'à de faibles quantités.

Cette décomposition facile de l'urée en carbonate d'ammoniaque rend inexacte l'application de cette méthode d'extraction au dosage de l'urée. Il en est de même toutes les fois qu'il faut évaporer l'urine avant d'opérer le dosage de l'urée.

296. *Autre procédé.* — Le résidu de l'évaporation de l'urine est repris par l'alcool froid pour éliminer

la plus grande partie des sels, puis cet extrait alcoolique est ramené par l'évaporation en consistance sirupeuse, enfin additionné d'acide azotique froid et pur ; il se dépose des cristaux d'azotate d'urée extrêmement peu solubles dans un excès d'acide azotique. Ces cristaux, recueillis, desséchés sur une brique poreuse, donnent de l'urée quand on les fait bouillir soit avec du bicarbonate de potasse, soit avec du carbonate de baryte ou de plomb récemment précipité ; en évaporant le mélange de ces sels à siccité et reprenant le résidu par l'alcool, on dissout l'urée et on laisse les azotates indissous. Mais l'azotate d'urée n'est pas absolument insoluble, et divers sels normalement contenus dans l'urine exercent sur lui une action dissolvante notable, le chlorure de sodium surtout, que l'alcool n'a pas complétement éliminé de l'extrait. Au contact des chlorures, l'acide azotique donne de l'eau régale qui détruit une partie de l'urée ; aussi faut-il, de toute nécessité, opérer sur l'extrait d'urine repris par l'alcool et de nouveau concentré.

L'azotate d'urée est toujours impur à une première cristallisation, il est trop soluble pour subir des lavages à l'eau sans perte ; aussi ce procédé ne convient qu'à l'extraction de l'urée et non pas à son dosage.

Le lavage à l'alcool de l'azotate d'urée n'est praticable qu'alors qu'il n'y a plus que des traces d'acide azotique, et que le sel est déjà bien égoutté. Ce

lavage à l'alcool est très-avantageux, parce qu'il dissout la plus grande partie des matières colorantes, sans dissoudre, pour ainsi dire, l'azotate d'urée.

Si l'urine dont on veut obtenir l'urée est albumineuse, il faut l'acidifier par quelques gouttes d'acide acétique, la faire bouillir, puis la filtrer pour séparer l'albumine, enfin opérer sur le liquide filtré comme il a été dit précédemment.

297. **Recherche d'une très-petite quantité d'urée.** — Évaporez l'urine au bain-marie, et mieux à froid en présence de l'acide sulfurique concentré (*fig.* 4), reprenez le résidu par de l'alcool très-concentré, et divisez-le dans l'alcool ; renouvelez ce liquide tant qu'il dissout quelque chose, c'est-à-dire tant que l'évaporation de quelques gouttes donne un résidu faisant tache sur une lame de verre. Toute l'urée est dissoute : évaporez le liquide à basse température, reprenez le résidu par quelques gouttes d'eau distillée, versez ce liquide dans un petit tube de verre que vous plongerez dans un milieu refroidi par de la glace, ajoutez à la liqueur quelques gouttes d'acide azotique parfaitement pur, ou une solution saturée d'acide oxalique dans l'alcool : il se fera bientôt un dépôt cristallin d'azotate ou d'oxalate d'urée.

S'agit-il d'examiner la cristallisation au microscope, favorisez le dépôt d'azotate d'urée par l'artifice suivant. Prenez un brin de fil, plongez une de ses extrémités dans les quelques gouttes du li-

quide où vous recherchez l'urée, et recouvrez ces gouttes et cette partie du fil avec une plaque de verre pour prévenir l'évaporation du liquide. Cela fait, versez une goutte d'acide azotique pur sur l'autre extrémité du fil : peu à peu les deux liquides se mélangeront, et la cristallisation de l'azotate d'urée se produira sur la plaque de verre de chaque côté du fil avec une remarquable régularité. Au microscope, vous verrez des prismes dont l'angle aigu est de 82° ; leur angle obtus venant à s'émousser et à être remplacé par une face, des prismes hexagonaux apparaîtront, sous la forme de tables à six côtés (*fig.* 50) ; cette dernière forme est la plus fréquente quand l'évaporation est un peu rapide. Enfin, vous pourrez observer des cristaux hémitropes, assez semblables à ceux du gypse, résultant de la combinaison de deux cristaux formés simultanément, avec un angle de rotation de 180°.

298. **Dosage de l'urée. Méthode Knop.** — Ni l'extraction de l'urée par l'alcool, ni sa précipitation par l'acide azotique ne peuvent servir au dosage de l'urée, parce que la quantité d'urée obtenue dépend beaucoup de l'habileté de l'opérateur et qu'un grand nombre de causes vicient les résultats.

Pour arriver à un résultat plus parfait, tantôt on a utilisé les combinaisons de l'urée avec l'oxyde de mercure (Liebig), tantôt sa décomposition par des agents oxydants et sa réduction en azote et en acide

carbonique (Millon, Gréhant, Leconte, Knop).

L'acide hypoazotique ou une solution d'azotite de protoxyde de mercure dans l'acide azotique décompose l'urée en eau, acide carbonique, azote et ammoniaque :

$$C^2H^4Az^2O^2 + AzO^3 + AzO^5,HO = C^2O^4 + 2Az + AzH^4O,AzO^5 + HO.$$

Quand on verse dans de l'urine ordinaire ou dans une solution d'urée de l'acide azotique monohydraté chargé de vapeurs nitreuses, ou de l'acide azotique coloré aussi en orangé ou en vert par des composés oxygénés de l'azote, moins oxygénés que l'acide azotique, on observe une effervescence vive due au dégagement de l'acide carbonique et de l'azote provenant de la décomposition de l'urée.

Le chlore décompose l'urée, surtout à chaud, en eau, acide carbonique et azote. Les hypochlorites et les hypobromites alcalins produisent les mêmes effets.

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2HO + 6Cl = 2CO^2 + Az^2 + 6HCl.$$
$$C^2H^4Az^2O^2 + 6(NaO,ClO) = 6NaCl + 2CO^2 + 4HO + Az^2.$$
$$C^2H^4Az^2O^2 + 6(NaO,BrO) = 6NaBr + 2CO^2 + 4HO + Az^2.$$

Dans la pratique, même en opérant à chaud, on obtient difficilement par les hypochlorites alcalins tout l'azote de l'urée; M. Leconte n'a jamais obtenu que 34 c. c. d'azote pour 1 décigramme d'urée pure alors que la théorie indique 37 c. c.

299. En substituant les hypobromites alcalins, et

tout particulièrement l'hypobromite de soude, aux hypochlorites alcalins, l'urée est décomposée, à froid, en azote et en acide carbonique et la décomposition s'opère en quelques secondes. Donc, si l'on absorbe l'acide carbonique à l'aide d'une solution d'alcali caustique ou en ajoutant à la solution d'hypobromite un grand excès d'alcali, l'acide carbonique restera fixé par l'excès d'alcali et l'azote se dégagera seul.

Contrairement aux assertions de quelques opérateurs (1), on n'obtient pas, à froid, même avec les solutions concentrées d'hypobromite de soude tout l'azote de l'urée; ce n'est pas là un obstacle à l'usage du réactif.

C'est M. Knop (2) qui a substitué l'hypobromite de soude à l'hypochlorite. Sa méthode fut perfectionnée par M. Hüfner, et divers appareils ont été imaginés dans ces dernières années pour rendre l'opération plus rapide et en obtenir des résultats plus exacts.

La liqueur de M. Knop, usitée à peu près partout où le dosage est effectué sur 5 c. c. d'urine, et notamment pour les appareils anglais Apjohn (3), Dupré (4), Russell et West (5), Galley Blackley (6), Max-

(1) Lire sur ce sujet le *Journal de pharmacie et de chimie*, 4e série, 1876, t. XXIV, p. 209.

(2) *Journ. für prakt. Chemie*, 2, t. III, p. 1.

(3) *Chem. News*, t. XXXI, p. 36.

(4) *Journal of the chemical Society*, mai 1877.

(5) *Id.*, t. XVII, p. 749.

(6) *Id.*, nov. 1876.

well Simpson et O'Keefe, est obtenue comme il suit (1).

Dissolvez 100 grammes de soude caustique fondue dans 250 grammes d'eau distillée, ajoutez 25 c. c. de brome.

La lessive des savonniers ou soude caustique liquide du commerce (D = 1,33) renferme à très-peu près le tiers de son poids de soude caustique fondue. On pourra donc préparer la solution Knop en se servant des proportions de matières ci-dessous :

Brome	10 c. c.
Soude caustique liquide 120 grammes...	90 —
Eau	20 —

300. **Uréomètre Méhu.** — L'appareil se compose de deux pièces principales : 1° d'un tube (*fig.* 51) dans lequel s'effectuent la réaction et le mesurage de l'azote dégagé ; 2° d'une éprouvette (*fig.* 52) remplie de mercure jusqu'à 2 centimètres environ du bord de la cuvette qui la termine.

Le tube (*fig.* 51) est en verre assez épais ; il est divisé en deux compartiments que l'on met en communication l'un avec l'autre ou que l'on maintient séparés à l'aide du robinet *r*. La capacité totale du compartiment supérieur terminé par un entonnoir est de 10 c. c. environ ; la partie cylindrique de ce compartiment est divisée en demi-centimètres cubes.

(1) *Journal of the chemical Society*, mai 1877.

Le compartiment inférieur contient 60 c. c.; il est divisé en demi-centimètres cubes jusqu'à 50 c. c.

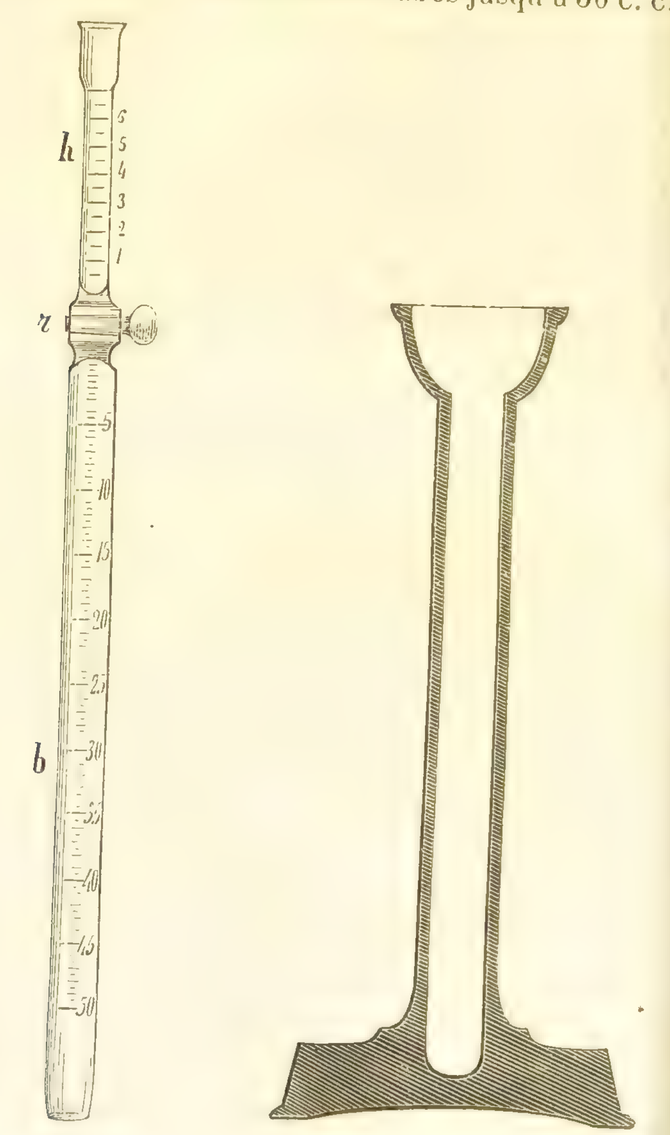


Fig. 51. — Uréomètre.

Fig. 52. — Éprouvette de l'uréomètre.

il porte par conséquent 100 divisions; chacun des

centimètres cubes est indiqué par un chiffre, ce qui rend la lecture du volume de gaz très-rapide. Ce tube est légèrement rétréci à sa partie inférieure de façon à empêcher que le bord du verre ne s'éraille le long de la paroi de l'éprouvette ainsi qu'à prévenir des frottements brusques qui mettraient en danger la fragilité de l'appareil (1). Le robinet a besoin d'être assez fréquemment graissé, de préférence avec du suif, pour assurer son parfait fonctionnement et une longue durée à l'appareil.

L'éprouvette (*fig.* 52) est en fonte émaillée ; son pied large et épais assure sa parfaite stabilité ; sa longueur interne est de 37 centimètres et le diamètre de sa partie cylindrique est de 26 millimètres. Pour s'en servir commodément, il faut y verser 3 à 4 kilogrammes de mercure. L'émail dont elle est revêtue, la protége contre l'oxydation et dissimule l'aspect désagréable de la fonte brute. Une éprouvette de verre ou de marbre remplirait le même but, mais la fragilité et le peu de stabilité de ces appareils m'ont fait renoncer à leur usage. Le bois même vernissé ne résiste pas longtemps à l'action destructive d'une liqueur aussi chargée d'alcali caustique que le réactif.

301. La solution d'hypobromite de soude dont je fais usage contient :

(1) J'ai fait construire ce tube par M. Darsonville, 5, rue Gay-Lussac, à Paris.

Solution caustique de soude (lessive des savonniers : D = 1,33)........................	50 c. c.
Eau distillée...	100 —
Brome......	5 —

Au mélange de soude caustique liquide et d'eau distillée, j'ajoute le brome (mesuré dans une petite éprouvette sous quelques gouttes d'eau). Ce réactif s'affaiblit peu à peu, alors même qu'il est conservé dans un lieu obscur ; il se décompose plus rapidement à une température un peu élevée et à la lumière vive, aussi faut-il le maintenir dans l'obscurité et s'assurer chaque jour de son état de conservation.

Si l'on remplace la lessive des savonniers par la soude caustique fondue, la formule précédente devient :

Soude caustique fondue...........	17 grammes.
Eau distillée............	133 c. c.
Brome...........................	5 —

Une liqueur plus concentrée, telle est celle de M. Knop dont l'usage est très-répandu en Angleterre et en Allemagne, a l'inconvénient de donner une mousse fine et abondante, bien que l'urine ne contienne pas d'albumine (317).

302. Pour procéder au dosage de l'urée à l'aide de cet appareil, plongez le tube (*fig.* 51) de verre dans l'éprouvette (*fig.* 52) remplie de mercure jusqu'à 2 ou 3 centimètres du bord, et remplissez-en exactement le compartiment inférieur *b*. Si le tube est préalablement mouillé, une petite quantité

d'eau vient occuper le fond du compartiment supérieur. On ferme alors le robinet *r* convenablement graissé pour rendre la manœuvre plus facile, plus précise et en même temps pour prévenir toute perte de gaz. Cela fait, à l'aide d'une baguette de verre autour de laquelle est enroulé un papier à filtrer, essuyez tout l'intérieur du compartiment supérieur *h*, puis versez 2, 3, 4, 5 c. c. d'urine suivant que ce liquide est très-chargé d'urée ou qu'il en renferme une faible proportion (1).

Soulevez le tube et ouvrez le robinet *r* pour faire descendre l'urine dans le compartiment inférieur, et fermez le robinet au moment précis où il ne reste plus de liquide dans le compartiment supérieur. S'il était entré de l'air dans le compartiment inférieur, il faudrait l'en chasser exactement. Versez dans le compartiment supérieur un gramme environ d'un mélange à P. E. d'eau et de lessive caustique de soude pour en laver les parois, et faites passer cette petite quantité de liquide dans le compartiment inférieur, en répétant la manœuvre précédente. Remplissez alors le compartiment supérieur

(1) La densité de l'urine est un guide assez sûr quand les urines ne sont pas chargées de sucre.

Je prends 2 c. c. d'urine, si la densité est voisine de 1,030.
— 3 — .... 1,020.
— 4 — .... 1,015.
— 5 — .... 1,010.

Une première opération indique le volume de liquide qu'il convient d'employer. Les volumes d'urine indiqués ci-dessus doivent être considérés comme des minima.

(capacité 10 à 12 c. c.) de la solution d'hypobromite précédente (§ 302); soulevez le tube, ouvrez le robinet pour que ce liquide descende dans le compartiment inférieur où la réaction s'effectue rapidement. Fermez le robinet dès qu'il ne reste que quelques gouttes de réactif dans le compartiment supérieur; favorisez le mélange des liquides par des mouvements de bas en haut et de haut en bas. La réaction terminée, soulevez le tube juste assez pour pouvoir en fermer l'extrémité inférieure à l'aide du doigt, sans laisser entrer l'air extérieur, et portez-le dans une éprouvette de verre suffisamment profonde. Au bout de quelques instants, lisez le volume du gaz, notez la température et la pression, de façon à ramener le volume de gaz à la pression 760 millimètres et à la température 0°, au moyen de la formule :

$$V' = V \frac{1}{1 + 0{,}003665 \times t} \times \frac{H - f}{760},$$

dans laquelle V' = le volume cherché;
— V = le volume trouvé;
— t = la température;
— H = la pression supportée par le gaz;
— f = la tension de vapeur à la température t;
— 0,003665 = le coefficient de dilatation des gaz;
— 0,760 = la pression normale.

303. Tout calcul est inutile si l'on détermine à la même heure, par conséquent à la même température et à la même pression, le volume d'azote que dégage un poids donné d'urée, par exemple 5 cen-

tigrammes d'urée pure. Il n'est donc pas besoin de connaître la pression ni la température de l'eau de l'éprouvette, si l'on opère sur l'urine et sur une solution titrée d'urée dans les mêmes conditions.

Il faut soigneusement laver le tube de verre à robinet avec de l'eau après chaque opération, parfois même avec de l'eau acidulée avec de l'acide chlorhydrique ; sans cette précaution, le robinet cesserait bientôt de fonctionner régulièrement.

304. *Solution titrée d'urée à* 2/100. — On dessèche à l'étuve à eau bouillante un poids quelconque, 1 à 2 grammes d'urée pure. On couvre la capsule pendant son refroidissement, on la pèse avec son contenu sec, et l'on déduit de ce poids celui de la capsule vide et sèche pour connaître le poids de l'urée. Sur l'urée introduite dans une éprouvette graduée, on verse de l'eau distillée en suffisante quantité pour que la solution terminée mesure un nombre de centimètres cubes deux fois moindre qu'il n'y avait de centigrammes d'urée.

Pour l'uréomètre de M. Yvon, on fait usage d'une solution titrée à 1/500 préparée de la même manière.

Chaque centigramme d'urée donne $3^{cc},5$ d'azote à la température de 15° et à la pression $0^{m},76$. A zéro, on ne peut compter que sur 34 c. c. d'azote par décigramme d'urée.

305. Les solutions d'hypobromite de soude ne se conservent pas au delà de quelques jours, en été

surtout; on doit éviter avec soin que les rayons solaires ne les frappent directement, et s'assurer chaque jour qu'elles ont gardé toute leur efficacité.

Dans ce but, on fait d'abord un essai sur un volume déterminé d'urine ou d'une solution titrée d'urée, par exemple sur 4 c. c., et on note le volume d'azote recueilli. Immédiatement après on renouvelle l'opération sur 2 c. c., en employant la même quantité de la solution d'hypobromite; si cette seconde expérience donne un volume d'azote plus grand que la moitié du volume précédemment constaté sur 4 c. c., c'est que la solution d'hypobromite était trop faible ou son volume insuffisant pour décomposer 4 c. c. de l'urine ou de la solution titrée d'urée.

Si la dose d'hypobromite employée pour produire la réaction était trop faible ou son titre affaibli, en faisant passer dans le compartiment inférieur de l'uréomètre une dose nouvelle d'hypobromite, on augmenterait le volume d'azote.

Il vaut mieux remplacer le réactif affaibli que de s'exposer à des erreurs rendues faciles par des manipulations nombreuses.

306. L'**appareil** ou **uréomètre Yvon** (1) peut être réduit aux trois pièces suivantes :

1° Un tube de verre de 40 centimètres de longueur environ, séparé en deux compartiments par un robinet. Le compartiment supérieur est divisé en centimètres cubes et

(1) Thèses de l'École supérieure de pharmacie de Paris, 1875.

dixièmes de centimètre cube; ces divisions sont numérotées de bas en haut à partir du robinet. Le compartiment inférieur, trois fois plus long que le précédent, est divisé de la même façon et les divisions numérotées de haut en bas;

2° Une éprouvette (en fer de préférence) à peu près remplie de mercure;

3° Une éprouvette de verre remplie d'eau, assez longue pour que l'uréomètre puisse y être plongé jusqu'au robinet;

307. Solution titrée d'hypobromite de soude Yvon. — La solution de M. Yvon contient :

Lessive caustique de soude (D = 1,33).	30	gr.
Brome	5	—
Eau distillée	125	—

L'appareil de M. Yvon comprend quelques pièces accessoires que l'on peut mettre de côté, car elles compliquent la manœuvre sans aucun profit pour l'opération. On peut appliquer à la manœuvre de l'appareil Yvon tout ce que j'ai dit précédemment (303). Mais on n'opère ici que sur 1 centimètre cube d'urine; parfois même cette quantité est déjà élevée (urine non sucrée de densité 1,025 et au delà) et ce n'est que dans les cas de polyurie que l'on agit sur 2 à 5 centimètres cubes.

La liqueur titrée d'urée qui sert de type contient 1 gramme d'urée pure par 500 centimètres cubes.

Fig. 53. Uréomètre Yvon.

On opère sur l'urine préalablement diluée; on en mesure 10 centimètres cubes dans une éprouvette graduée, on ajoute de l'eau distillée de façon à porter ce volume à 50 centimètres cubes; cela fait, on verse (pour les urines ordinaires) 5 centimètres cubes de cette urine diluée dans le com-

partiment supérieur de l'appareil. On compare le volume de l'azote recueilli à celui qu'une première opération a fait connaître pour 1 centigramme d'urée, on en déduit la richesse de l'urine en urée.

308. Ier *Exemple :* 5 centimètres cubes de la solution normale d'urée ou 1 centigramme d'urée pure ont donné $3^{cc},9$ ou 39 divisions d'azote. A la même heure, 5 centimètres cubes de l'urine diluée (ou 1 centimètre cube de l'urine brute) à essayer donnent $6^{cc},4$ ou 64 divisions de l'uréomètre ; donc, 1 centimètre cube d'urine brute contient $\frac{64}{39}$ de 1 centigramme d'urée, ou $16^{gr},41$ d'urée par litre. Si la densité de l'urine $= 1,017$, le poids de l'urée d'un kilogramme d'urine est représenté par $\frac{16^{gr},41 \times 1,000}{1,017} = 16^{gr},13$.

IIe *Exemple :* 5 centimètres cubes de la solution normale d'urée ou 1 centigramme d'urée donnent $3^{cc},8$ ou 38 divisions d'azote. A la même heure, 5 centimètres cubes de l'urine diluée au cinquième (ou 1 centimètre cube de l'urine brute) ont fourni $3^{cc},1$ d'azote ou 31 divisions de l'uréomètre. On conclut que 1 centimètre cube d'urine brute contient $\frac{31}{38}$ de 1 centigramme d'urée, ou $8^{gr},157$ par litre, ou (la densité de l'urine $= 1,012$) $\frac{8^{gr},157 \times 1,000}{1,012} = 8^{gr},06$ par kilogramme d'urée.

309. **Inconvénients et avantages de cette méthode. Précautions spéciales.** — Quand l'urine est très-diluée (chez les polyuriques), on peut avoir besoin de plus de 5 centimètres cubes d'urine pour doser l'urée, car celle-ci n'existe qu'en minime proportion. A l'aide de mon appareil, il est aisé de mesurer 10 centimètres cubes et même davantage, puisque dans ce cas bien rare on obtiendra tout au plus le volume d'azote d'une opération ordinaire. Avec l'appareil Yvon, on ne diluera pas le liquide dans le cas de polyurie, et l'on opérera sur 2 à 5 centimètres cubes. La très-faible densité d'une urine (au-dessous de 1,010) et sa faible coloration font bien vite prévoir que l'on a affaire à un cas de polyurie (Voir : *Urines incolores*).

Dans quelques affections fébriles, et chez les personnes en bonne santé, en été surtout, on rencontre des urines qui contiennent plus de 30 grammes d'urée par litre. On s'expose, en opérant avec 5 centimètres cubes d'urine diluée au cinquième avec l'appareil Yvon, à obtenir un trop grand volume de gaz et à perdre en même temps du liquide et du gaz. Pour parer à cet inconvénient, on opérera sur 1,2 centimètre cube d'urine ou sur 5 centimètres cubes d'urine diluée au dixième.

Avec mon appareil beaucoup plus spacieux, on peut toujours opérer sur 2 ou 3 centimètres cubes d'urine, et le tube mesureur est assez allongé pour que le mesurage du liquide se fasse avec exactitude.

310. Urine sucrée ou urine des diabétiques. — La présence de la glycose ou d'un sucre quelconque dans une urine ne gêne pas la décomposition de l'urée par l'hypobromite de soude. Le sucre n'est pas une substance azotée et n'exerce d'entrave d'aucune sorte sur la réaction ; il n'y a donc pas à tenir compte de sa présence.

311. Influence des matières azotées. — Un assez grand nombre de matières azotées qui passent dans l'urine sont décomposables par l'hypobromite de soude qui dégage tout ou partie de leur azote ; la proportion d'azote est variable avec la température, et les divers expérimentateurs sont loin d'être d'accord.

A froid, l'hypobromite de soude ne sépare que 35 p. 100 de l'azote de l'acide urique (Russell et West, *Journal of the chemical Society*, t. XVII, p. 749). M. Tichborne obtient 66 p. 100 de l'azote total de l'acide urique.

A froid, M. Magnier de la Source obtient 50 p. 100 de l'azote de l'acide urique et la totalité en aidant la réaction par une température élevée (*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, 1874, t. XXI, p. 291). Le même réactif dégagerait la totalité de l'azote de la créatine (Magnier de la Source).

D'après MM. Russell et West, l'hypobromite dégage 82,5 p. 100 de l'azote de l'acide hippurique et 25 p. 100 de l'azote de la créatinine.

312. La proportion d'azote varie donc avec les substan-

ces sur lesquelles on opère, avec la température et plusieurs conditions mal déterminées; aussi l'hypobromite de soude ne peut-il pas servir à doser des proportions de ces diverses matières aussi faibles que celles que l'on rencontre dans l'urine.

On a cherché à doser l'acide urique en opérant d'abord le dosage de l'azote sur l'urine brute, puis sur l'urine dépouillée de ses urates par l'acétate de plomb ; mais on n'a obtenu que des résultats illusoires. Tous les essais que j'ai tentés dans ce sens m'ont démontré que des causes d'erreur diverses peuvent produire des différences assez considérables dans le rendement de l'azote pour que le faible volumè qu'en aurait donné le poids infiniment petit de l'acide urique mis en expérience ne soit pas sérieusement appréciable. La séparation préalable de ces matières azotées par des procédés d'une insuffisance notoire est d'ailleurs longue, et, à cause des mauvais résultats auxquels elle conduit, je ne crois pas devoir m'y arrêter plus longtemps.

313. D'autre part, l'hypobromite de soude décompose les sels ammoniacaux, et tout particulièrement le carbonate d'ammoniaque, et dégage tout leur azote. Cette propriété est très-avantageuse, car, dans beaucoup de cas, l'urée des urines, pendant l'été surtout et à la suite de longs transports, a été plus ou moins complétement transformée en carbonate d'ammoniaque. Les urines putrides des calculeux sont dans le même cas. Le *dosage de l'urée des urines putréfiées* n'en donne pas moins de bons résultats, puisque le volume de l'azote qui provient du carbonate d'ammoniaque est sensiblement le même que celui de l'urée dont il provient.

La solution d'hypobromite de soude donne donc à très-peu près la quantité totale de l'azote que contient le liquide expérimenté.

L'*uréomètre* pourrait donc prendre le nom d'*azotomètre*. Dans la plupart des cas, l'urée fournit plus des 19/20 de l'azote obtenu, parce que les autres matières azotées (acide urique, créatine, créatinine....) n'existent qu'en

minimes proportions et ne cèdent qu'une partie de leur azote ; d'ailleurs un repos de quelques heures suffit souvent à déterminer la précipitation d'une grande partie de l'acide urique et des urates.

Des expériences pratiquées avec l'hypochlorite de soude (au lieu de l'hypobromite) avaient conduit M. Leconte à attribuer 5,4 p. 100 de l'azote total obtenu aux matières azotées qui accompagnent l'urée dans l'urine. Ce chiffre a paru un peu fort à M. Yvon, qui a proposé de le réduire à 4,5 p. 100.

Ce dernier nombre, encore arbitraire, ne saurait être fixé d'une façon précise, puisque les proportions des matières azotées autres que l'urée (acide urique, créatine, créatinine) varient très-notablement d'une urine à une autre et que nul ne peut dire qu'elles soient en rapport constant avec la quantité d'urée.

A mon avis, ce nombre 4,5 p. 100 me semble un peu fort, surtout si l'on opère sur une urine normale qui a déjà déposé par le repos une grande partie de son acide urique et de ses urates.

Dans ma pratique, je ne fais aucune déduction de l'azote à attribuer aux matières azotées autres que l'urée. J'estime que le petit volume d'azote qui provient de la créatine, des urates, etc., compense le petit volume d'azote que le réactif ne donne pas à froid, quand il réagit sur l'urée pure. Cette compensation n'est peut-être pas exacte, mais, en inscrivant le rendement de l'expérience, sans le modifier d'aucune façon, j'ai l'avantage d'avoir constamment des résultats très-comparables, sans qu'une réduction arbitraire vienne, sous prétexte d'exactitude, fausser les indications de l'expérience.

314. Le sulfate de quinine passe aisément dans l'urine, mais il n'est pas décomposable à froid par la solution d'hypobromite de soude et ne donne pas d'azote libre à son contact; on n'a donc pas à s'en préoccuper.

315. *Urine albumineuse.* — Les urines chargées de sang, de pus, ou simplement d'albumine, doivent être préalablement débarrassées de leur albumine avant d'être essayées

dans l'uréomètre, parce que le réactif agit sur les matières albumineuses et dégage une partie de leur azote.

Pour que la manipulation à faire subir à l'urine pour la priver d'albumine ne devienne pas une cause d'erreur dans le dosage de l'urée, versez cette urine dans un matras jusqu'à ce que le liquide affleure un trait tracé dans le verre sur la tubulure. Cela fait, et sans vous occuper du volume réel de l'urine, ajoutez quelques gouttes d'acide acétique au liquide, chauffez-le directement sur la lampe à alcool, ou plus prudemment (à cause des projections probables) au bain-marie d'eau bouillante. L'albumine coagulée, laissez refroidir le matras ; dès qu'il aura repris la température de l'air ambiant, ajoutez les quelques gouttes d'eau distillée nécessaire pour remplacer la petite quantité d'eau qui a disparu par l'évaporation ; filtrez pour séparer l'albumine coagulée, et essayez le liquide filtré comme il a été dit précédemment pour l'urine normale. Vous aurez ainsi dosé l'urée sans que le volume de l'urine ait été modifié.

On peut aussi procéder par pesées : on prend 100 grammes d'urine albumineuse, par exemple, que l'on chauffe dans une capsule de porcelaine sur la lampe à alcool. Quand le liquide est bouillant, on ajoute quelques gouttes d'acide acétique, on filtre pour séparer le coagulum albumineux ; on reçoit le liquide dans un flacon taré ; on remplace l'eau évaporée dans cette opération par l'eau de lavage du filtre. Il est bien entendu que l'on ne procède au lavage du filtre qu'après que tout le liquide s'est écoulé, ce qui peut exiger beaucoup de temps si le liquide contient du pus.

Une urine albumineuse mousse considérablement dans l'uréomètre ; l'urine privée d'albumine coagulable par la chaleur et l'acide acétique mousse encore plus ou moins dans l'uréomètre. C'est parce qu'il reste toujours des traces de matières albumineuses que la chaleur et l'acide acétique ne peuvent séparer. La proportion en est même assez considérable dans les urines qui contiennent une assez forte proportion de sang et de pus, surtout si elles sont putréfiées.

Pour mettre en évidence cette minime quantité de matières albumineuses, ajoutez à l'urine déjà privée d'albumine par la chaleur et redevenue limpide par filtration, trois fois son volume d'alcool concentré. L'urine se troublera, et, par un repos suffisant, elle déposera des flocons d'une substance protéique qui paraît constituée par les mêmes éléments que les matières non coagulables par la chaleur des divers liquides séreux anciens ou putrides ; mais d'ordinaire cette matière n'existe pas dans une proportion assez considérable pour qu'il y ait lieu d'en tenir compte dans le dosage de l'urée.

316. Pour *faire disparaître la mousse* qui gêne l'appréciation du niveau du liquide, il faut soulever l'uréomètre de l'éprouvette à eau, verser quelques grammes (2 grammes environ) d'alcool concentré dans le compartiment supérieur, et, en ouvrant le robinet, faire arriver une partie du liquide alcoolique dans le compartiment inférieur : la mousse disparaît instantanément. *Il faut se garder d'ajouter l'alcool avant que l'hypobromite ait terminé son action décomposante*, parce que l'alcool fait obstacle à la réaction. Aussi, vient-on à remplacer l'eau par de l'alcool dans la solution d'hypobromite Yvon, par exemple, la liqueur devient absolument inerte et ne décompose plus l'urée.

317. *Urine chargée de sang, de pus.* — Quand l'urine contient du sang, du pus, des éléments solides (leucocytes, hématies) en suspension, il faut la laisser reposer, filtrer le liquide décanté, le priver de toutes les matières albumineuses, coagulables par la chaleur et l'acide acétique en suivant le mode opératoire susdit, puis doser l'urée du liquide filtré, refroidi et ramené à son volume primitif.

S'il y a eu un commencement de putréfaction, on s'expose à une perte d'urée, par la perte correspondante en ammoniaque, mais le plus souvent l'erreur est tout à fait négligeable. Car si d'une part il résulte une perte due à la formation d'un peu d'ammoniaque, d'autre part, il reste en solution une plus grande quantité de matières albumineuses provenant de la décomposition putride des leucocytes ou des hématies ; la compensation peut s'établir, mais

elle ne saurait être justifiée rigoureusement dans aucun cas.

318. **Dosage de l'urée dans les liquides séreux.** — La méthode précédente s'applique difficilement aux liquides riches en matières albumineuses, d'une part, parce que le coagulum se laisse difficilement laver et retient une partie notable de l'urée, et d'autre part parce que le liquide filtré peut rester notablement chargé de substances azotées non coagulables dérivées des substances albuminoïdes. Dans ce cas il faut en prendre un volume exactement déterminé, y ajouter environ 4 volumes d'alcool concentré, passer à travers un tissu de soie, exprimer le coagulum, le laver à l'alcool, réunir les liquides, les filtrer, laver le filtre à l'alcool de façon à obtenir 5 volumes de liquide alcoolique pour un volume de liquide séreux.

Cela fait, il faut évaporer le liquide séreux, chasser tout l'alcool, et essayer le résidu dans l'uréomètre.

Avec les urines très-sanguinolentes, comme aussi avec les liquides séreux, surtout s'ils sont épanchés depuis longtemps, on s'expose à considérer comme provenant de l'urée, l'azote de quelques substances mal définies assez solubles dans l'alcool. Il faut donc s'assurer de la présence réelle de l'urée dans ces liquides, opération que j'ai fréquemment tentée sans succès. Dans ce but, il faudrait évaporer le liquide alcoolique, le traiter par l'eau de baryte, filtrer, évaporer, reprendre le nouveau résidu par l'alcool absolu, et chercher à produire de l'azotate ou de l'oxalate d'urée (§§ 293, 294).

Les parties charnues, les tumeurs solides, seront épuisées par l'alcool après avoir été convenablement divisées On recherchera l'urée dans l'extrait alcoolique comme pour les liquides séreux.

319. **Urine des nouveau-nés.** — Cette urine est faiblement colorée et exempte d'albumine ; sa densité = 1,0018 à 1,006. Elle est faiblement acide et contient 1 à 8 grammes d'urée par litre (Dohrn).

320. Quand on dit que l'urée augmente ou diminue dans une urine, il faut toujours tenir compte du poids de l'urine rendue chaque jour. L'urée est surtout un produit d'excré-

tion, la forme principale de l'élimination des résidus de la nutrition des matières albuminoïdes. Dans l'abstinence, elle provient de la propre substance de l'individu au lieu d'être empruntée aux tissus animaux et végétaux dont il s'alimente.

321. **Uréomètre G. Noël.** — La solution d'hypobromite de soude contient :

60 c. c. de lessive caustique de soude ;
140 — d'eau distillée ;
7 — de brome.

L'appareil est représenté *fig.* 54. Pour en faire usage,

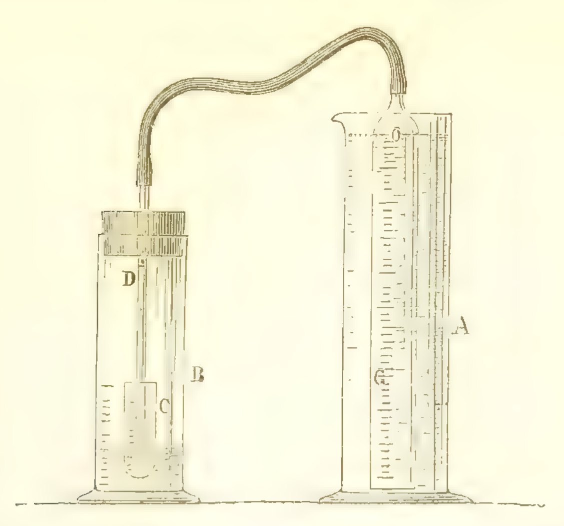


Fig. 54. — Uréomètre G. Noël.

remplissez la cuve à eau *A* jusqu'à l'affleurement du zéro de la cloche divisée *G*, puis versez 10 centimètres cubes de la solution d'hypobromite de soude dans l'éprouvette graduée *B*, et 2 centimètres cubes d'urine dans le petit tube jaugé *C*. Bouchez l'appareil en ayant soin de laisser libre l'orifice de dégagement *D*, et faites le raccord avec le caoutchouc. En inclinant l'éprouvette *B* vous mélangerez les deux liquides, le gaz dégagé abaisse le niveau de l'eau de la cloche *G* ; en soulevant cette cloche on fait coïncider

les niveaux des deux liquides et on lit le volume de l'azote.

A la température de 15° centigrades, chaque centimètre cube de gaz représente 1gr,281 d'urée par litre. Pour chaque différence de 5° en plus, on retranche 0gr,02 par centimètre cube de gaz ; pour chaque différence de 5° en moins on ajoute 0gr,02 par centimètre cube de gaz (Construit par Darsonville, 5, rue Gay-Lussac, à Paris).

322. **Uréomètre Regnard.** — La solution d'hypobromite est celle indiquée précédemment pour l'appareil G. Noël. L'appareil (*fig.* 55) consiste en un tube en U présentant à sa

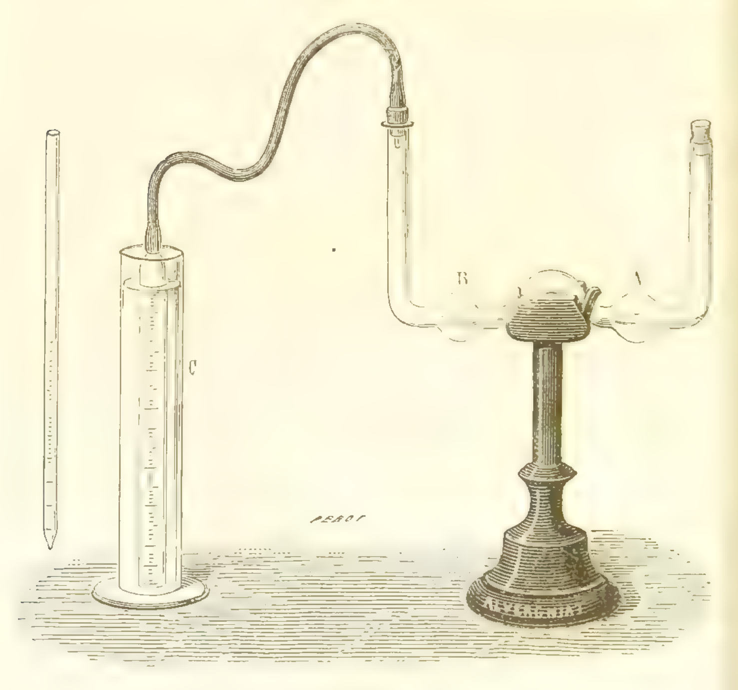


Fig 55. — Uréomètre Regnard.

partie moyenne une courbure A B. De chaque côté de cette courbure se trouve une boule soufflée ; dans la boule B on introduit, au moyen d'une pipette graduée, 2 centimètres cubes de l'urine à essayer. Dans la boule A, on verse un excès de la solution d'hypobromite de soude. On adapte les bouchons et l'on met la cloche à gaz en communication

avec le tube en U. L'eau doit affleurer au niveau zéro dans la cloche ; on obtient ce résultat à l'aide d'une petite tige de verre. Il ne reste plus qu'à incliner l'une des branches du tube en U pour opérer le mélange des deux liquides. Quand l'équilibre de température s'est rétabli, on soulève la cloche à gaz de l'éprouvette pour amener le niveau des deux liquides sur un même plan, et on lit le nombre de centimètres cubes d'azote. Construit par MM. Alvergniat.

323. **Appareils divers pour le dosage de l'urée par la solution d'hypobromite de soude.** — En vue de supprimer l'emploi du mercure, ou de simplifier la manipulation, ou d'obtenir des résultats plus exacts, divers appareils ont été imaginés. Je ne ferai que les citer en indiquant les sources bibliographiques où on en trouvera la description :

1. L'appareil Knop (*Anleitung zur qualit. und quantit. Analyse des Harns*, de Neubauer et Vogel) ;

2. L'appareil Esbach, qui n'exige pas l'emploi du mercure (*Bull. de Thérapeutique*, 1874, t. LXXXVII, p. 119) ;

3. L'appareil de MM. Russell et West (*Journal of the chemical Society*, t. XVII, p. 749) ;

4. L'appareil de M. Apjohn (*Chem. News*, t. XXXI, p. 36).

5. L'appareil de M. A. Dupré (*Journ. of the chemical Society*, mai 1877, p. 534) ;

6. L'appareil de MM. Maxwell Simpson et O'Keefe (même recueil, p. 538) ;

7. L'appareil de M. Galley Blackley (*Journ. of the chemical Society*, nov. 1876, p. 466) ;

8. M. Magnier de la Source emploie un tube à boules qui permet d'opérer sur 5 centimètres cubes d'urine (*Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1874, t. XXI, p. 290).

La décomposition de l'acide hypoazotique et de l'azotite de protoxyde de mercure en solution dans l'acide azotique par l'urée a souvent servi de moyen de dosage. On peut consulter sur ce sujet les mémoires suivants :

De l'urée (thèse de M. Boymond, École de pharmacie de Paris, 1872). Deux appareils sont figurés ;

Un mémoire de M. Gréhant (*Comptes rendus*, 15 juil-

let 1872), sur le dosage de l'urée à l'aide de la pompe pneumatique à mercure.

Dans ces appareils, on se sert du réactif Millon modifié dans ses proportions.

Je n'ai pas reproduit la méthode de dosage par l'azotate de mercure, dite *méthode de Liebig*, car elle est très-compliquée et à peu près généralement abandonnée aujourd'hui.

324. **Richesse de l'urine en urée.** — L'urine humaine contient d'ordinaire 15 à 25 grammes d'urée par litre, rarement plus de 30 grammes. Dans les hôpitaux, les malades donnent des chiffres plus faibles, et les femmes rejettent encore moins d'urée que les hommes. L'urine la plus riche en urée se rencontre chez les hommes robustes, jouissant d'un bon appétit, d'une riche alimentation azotée, buvant modérément.

D'après Ulhe, un enfant de trois à six ans rend 1 gramme d'urée en vingt-quatre heures pour chaque kilogramme de son corps;

De huit à onze ans, $0^{gr},8$;

De treize à seize ans, $0^{gr},4$ à $0^{gr},6$.

Les expériences de Lehmann ont surtout mis en relief l'influence de l'alimentation sur la contenance de l'urine en urée. Les résultats suivants, obtenus par O. Franque, en sont la confirmation :

	Urée par 24 heures.
L'urine d'un homme en bonne santé, soumis à une alimentation exclusivement animale, donnait..	51 à 92 gr.
— — alimentation animale et végétale.......... ...	36 à 38
— — alimentation végétale...............	24 à 28
— — alimentation non azotée......................	16 »

URINES LAITEUSES, CHYLEUSES.

325. L'urine offre quelquefois l'aspect blanchâtre

du lait, elle peut même en avoir l'odeur assez prononcée. Cette opacité est due à la présence de nombreux globules de matière grasse tenus en suspension au sein du liquide. Ces globules sont quelquefois extrêmement fins, et si l'urine est albumineuse, ce qui arrive très-ordinairement, l'émulsion est remarquablement stable.

Les Anglais ont fréquemment des urines grasses à examiner ; ils ne sont pas tous d'avis qu'elles renferment constamment de l'albumine ; mais les urines dépourvues d'albumine sont très-exceptionnelles.

Quand on agite ces urines avec de l'éther pur, et qu'on laisse ensuite le mélange reposer pendant un temps suffisant, il se forme deux couches : l'une éthérée, chargée de matière grasse ; l'autre d'urine transparente ou presque transparente, dépouillée de la plus grande partie de ses globules gras.

La plupart des urines albumineuses abandonnées à elles-mêmes dans un long tube de verre, dans un milieu à 40° environ et même à la température ordinaire, se recouvrent d'une couche huileuse, en partie adhérente aux parois du verre, où le microscope fait voir des globules de matière grasse.

M. Schunck n'a pu extraire que $0^{gr},14$ de matière grasse de 45 litres d'urine normale.

Dosage. — En évaporant l'éther, on n'a donc pas toujours le poids exact de la matière grasse. Pour arriver à un résultat plus parfait, il est préférable d'évaporer 100 grammes d'urine grasse à siccité,

d'agiter le résidu bien sec avec de l'éther pur dans un flacon à l'émeri, de décanter cet éther après un contact suffisamment prolongé, de le remplacer une ou deux fois par de l'éther neuf, tant que ce liquide dissout de la matière grasse. Cela fait, tout l'éther décanté est évaporé au bain-marie dans une capsule mince de porcelaine ou de platine, le résidu refroidi est lavé à l'eau, puis desséché dans une étuve chauffée vers 100° ; enfin la capsule est pesée. On déduit du poids trouvé le poids de la capsule vide et sèche, et l'on a le poids net de la matière grasse pour 100 grammes.

Si l'urine était alcaline, ou si l'on pouvait soupçonner que la matière grasse fût en partie saponifiée, il faudrait, avant le traitement par l'éther, ajouter quelques gouttes d'acide acétique, qui isoleraient les acides gras de leurs combinaisons.

Au microscope, on reconnaît aisément les globules de matières grasses à leur forme arrondie quand ils sont isolés; ces globules réfractent fortement la lumière, ce qui rend leurs bords obscurs et les distingue des corpuscules arrondis qui les avoisinent.

Le résidu de l'évaporation des urines laiteuses graisse le papier : ce caractère est facile à constater.

L'huile avec laquelle on lubrifie les sondes se retrouve à la surface de l'urine; il faut songer à cette circonstance, qui pourrait faire croire à un état pathologique.

326. *Observations.* — 1° J'ai examiné à plusieurs reprises, il y a quelques années, une urine albumineuse et laiteuse, qui possédait une odeur de lait tellement prononcée, que je soupçonnai tout d'abord une supercherie. Mais cette urine n'avait pas été additionnée de lait, *car elle ne contenait pas la moindre trace de lactose.* Sa densité variait de 1,016 à 1,022. Par simple agitation avec de l'éther, un litre a donné 4gr,25 d'une matière grasse, incolore, de consistance assez ferme et aisément saponifiable.

Cette urine, agitée avec de l'éther, cédait à ce liquide sa matière grasse, et reprenait sa limpidité. Agitée avec du chloroforme, il se faisait deux couches d'une séparation très-lente ; en jetant le tout sur un filtre, il restait sur le filtre une sorte de crème blanche, mélange de matière grasse et de substance albumineuse. En agitant cette crème dans un flacon avec du chloroforme, la matière grasse se dissolvait complétement.

Cette urine n'était précipitable à froid ni par l'acide acétique ni par le sulfate de magnésie ; elle était coagulable par l'acide azotique et par une température voisine de 90° ; elle était donc albumineuse. Elle contenait une notable quantité d'acide urique. — Au microscope, on y distinguait des globules gras, des leucocytes, de nombreux fragments de cellules épithéliales.

Ce liquide provenait d'une dame anglaise qui se portait à merveille, bien que, depuis plusieurs années, son urine présentât une aussi singulière composition. — Les urines grasses ou chyleuses sont d'ailleurs fort rares en France et assez communes dans les pays chauds.

2° L'urine d'un mulâtre (D = 1,023 à 15° c.) contenait par kilogramme 14gr,05 d'urée, 8gr,1 d'albumine coagulable, et 1gr,65 de matière grasse ayant la consistance de la graisse de bouillon de viande. Pas de pus.

Le malade rendait de temps en temps et très-douloureusement des fragments de muqueuse vésicale portant de petits poils visibles à la loupe, entiers, avec bulbe et pointe.

URINES ALBUMINEUSES.

327. L'urine d'un homme en bonne santé ne renferme pas d'albumine. Il existe un grand nombre de maladies (maladie de Bright, empoisonnement par le plomb et par les cantharides, fièvres éruptives, diabète, état puerpéral, purpura, affections cardiaques, tumeurs abdominales, etc.) où l'albumine apparaît dans les urines, tantôt momentanément, tantôt pour toute la durée de la maladie. L'urine est encore albumineuse, quand le sang, ou le pus, vient se mélanger avec elle.

L'albumine de l'urine peut provenir du sang extravasé sur un point de l'appareil urinaire, mais dans ce cas elle est accompagnée par la matière colorante rouge du sang et souvent par des globules rouges intacts. Si le rein est le siége d'une lésion qui fasse apparaître l'albumine dans l'urine, par l'examen microscopique des sédiments on constate quelquefois un épithélium particulier et des cylindres rénaux.

On rencontre, très-rarement du reste, des individus jouissant d'une santé apparemment bonne, dont l'urine contient jusqu'à 1 gramme d'albumine coagulable par kilogramme. Cette albumine ne détruit pas la réaction acide de l'urine (1). Je n'ai observé qu'un seul cas de ce genre, chez un adulte sujet à des coliques hépatiques.

(1) *Wiener und med. Press* (1870).

Quand on introduit une grande quantité d'eau dans le sang, l'urine devient albumineuse et même sanguinolente (Magendie).

L'albumine des urines renferme les mêmes éléments albumineux que le sérum sanguin : 1° la sérine ; 2° la fibrine dissoute précipitable par le sulfate de magnésie. Pour vérifier ce dernier caractère, il faut opérer sur une urine très-riche en albumine coagulable ; en saturant cette urine de sulfate de magnésie pur, on en sépare une matière albumineuse qui possède les qualités de la fibrine dissoute.

On peut encore précipiter par une grande quantité d'alcool les substances albumineuses d'une urine, recueillir le coagulum sur le filtre à la température ordinaire, puis redissoudre le précipité (non lavé) dans l'eau distillée employée en petite quantité. La nouvelle solution albumineuse est précipitable par le sulfate de magnésie, comme le liquide pleurétique ou le sérum sanguin.

La quantité d'albumine de l'urine dépasse rarement 4 ou 5 grammes, très-souvent ce poids est inférieur à 1 gramme par litre. Je l'ai vu s'élever à 24 grammes par litre. Pour se rendre un compte exact de la perte subie par un malade, il faut déterminer non-seulement la quantité d'albumine que contient un volume déterminé d'urine, mais encore la quantité exacte d'urine rendue chaque jour. La même remarque est d'ailleurs applicable à tous les autres éléments pathologiques de l'urine.

328. **Caractères des urines albumineuses. — Recherche de l'albumine.** — Nous supposerons bien connu tout ce qui, dans l'histoire de l'albumine, se rattache à ses caractères, à sa recherche et à son dosage (39 à 48).

Ce qui va suivre n'est qu'une sorte de complément destiné à prévenir des erreurs que la composition complexe de l'urine rend trop fréquentes.

Caractères généraux. — L'urine albumineuse est ordinairement pâle, quand elle provient d'un rein atteint par la maladie de Bright, mais souvent aussi elle a l'aspect de l'urine normale, et n'est pas moins riche en couleur et en matières solides que celle-ci. On y trouve souvent des traces de matières grasses, sur la fin de la maladie principalement.

L'urine albumineuse mousse par l'agitation beaucoup plus qu'une urine non albumineuse, les bulles sont plus fines et surtout plus persistantes. Ce caractère a peu de valeur ; la densité très-variable du liquide, une quantité un peu considérable de détritus épithéliaux, un commencement de putréfaction peuvent donner à l'urine la faculté de mousser aisément en l'absence de toute trace d'albumine.

Les urines non albumineuses, mais fortement alcalines, offrent à un haut degré ce caractère d'urine mousseuse par l'agitation.

L'alcool précipite l'albumine de ses solutions ; mais, dans l'urine, l'alcool précipite des sels et des

détritus qu'il est aisé de confondre avec de l'albumine au premier coup d'œil : ce moyen ne saurait donc être employé avec efficacité pour distinguer une urine albumineuse. L'addition d'une petite quantité d'acide acétique préviendrait en grande partie la précipitation des sels et surtout celle des phosphates par l'alcool.

329. **Urine albumineuse alcaline.** — L'urine albumineuse, par suite de la décomposition de l'urée en carbonate d'ammoniaque, est devenue alcaline, soit dans la vessie, soit hors de ce réservoir. En la chauffant dans un tube de verre, vous n'obtiendrez pas ce coagulum. Si vous poussez l'action de la chaleur jusqu'à l'ébullition, le carbonate d'ammoniaque se volatilisera, et peu à peu le trouble apparaîtra. Un papier de tournesol rougi bleuira dès qu'il sera plongé dans l'espace vide du tube ; d'ailleurs, l'odeur de l'ammoniaque est très-sensible. Mais le trouble que vous avez obtenu avec un tel liquide ne peut être considéré comme de l'albumine qu'autant qu'il ne disparaît pas par l'addition de l'acide acétique versé en quantité suffisante pour rendre la liqueur fortement acide. D'ailleurs, il peut se trouver un peu de pus ; aussi faut-il, comme cela a été recommandé pour tous les cas, aciduler préalablement le liquide avec de l'acide acétique, et le filtrer avant de le chauffer.

Une urine filtrée peut être tellement ammoniacale,

que l'addition de l'acide acétique y produise une effervescence assez vive pour entraîner hors du tube la plus grande partie du liquide. Dans ce cas, opérez-en la saturation dans un verre à expérience, versez l'acide acétique affaibli goutte à goutte, en agitant sans cesse avec une baguette de verre, et cessez toute addition d'acide dès qu'une goutte du mélange jetée sur un papier de tournesol lui communiquera la couleur pelure d'oignon. Saturez la liqueur de sulfate de soude cristallisé, filtrez-la, et chauffez-la dans un tube à essai jusqu'à l'ébullition. S'il se produit un trouble ou un coagulum (la liqueur étant acide), concluez que l'urine est réellement albumineuse.

Quand la putréfaction a détruit l'albumine ou en a profondément altéré les qualités, l'emploi des moyens précédents peut laisser quelques doutes. La solution d'acide phénique (§ 47) peut éclairer quelques cas douteux. C'est plus prudent de recommencer l'expérience sur de l'urine fraîchement émise.

330. **Recherche de l'albumine dans l'urine au moyen de l'acide azotique.** — En traçant l'histoire de l'albumine, j'ai longuement décrit l'action de l'acide azotique sur les solutions albumineuses (29, 30 et suiv.). Ne considérons plus maintenant que l'action de cet acide sur l'urine albumineuse et les causes d'erreur auxquelles ce procédé de recherche peut donner lieu.

Toute urine albumineuse, acide et bien limpide, dans laquelle on verse 1/10 de son volume environ d'acide azotique ordinaire, se trouble ou donne un coagulum plus ou moins épais, suivant la quantité d'albumine qui y est dissoute.

Si l'urine est alcaline, commencez par la rendre légèrement acide par une addition ménagée d'acide acétique, filtrez-la et ajoutez-y 1/10 environ de son son volume d'acide azotique ordinaire.

Avec de l'acide azotique très-affaibli, au 1/10 par exemple, il faudra 10 gouttes et même plus par 30 grammes d'urine avant de faire apparaître le moindre louche, parce que l'agitation du liquide fait disparaître les premiers troubles, jusqu'à ce qu'une assez forte dose d'acide produise un trouble permanent (29 et suiv.).

La quantité d'acide azotique nécessaire pour produire le maximum d'effet dans une urine ne peut être exactement déterminée à l'avance. Il est prudent de verser l'acide peu à peu, en s'arrêtant de temps en temps pour laisser la réaction continuer. En général, il suffit d'employer un volume d'acide azotique ordinaire égal à 1/10 du volume de l'urine. Une trop grande quantité d'acide azotique transformerait rapidement l'albumine en acide xanthoprotéique, surtout à chaud, et pourrait faire méconnaître la présence de l'albumine.

331. **Causes d'erreur.** — 1° Une urine filtrée,

limpide, naturellement acide, peut donner un précipité blanc, quand on l'additionne de 1/10 environ de son volume d'acide azotique froid, sans que cette urine contienne de l'albumine. Ce précipité paraît d'abord amorphe ; abandonné à lui-même, il prend du jour au lendemain un aspect cristallin. On pourrait confondre ce précipité avec de l'albumine, si l'on ne s'assurait pas, ce que l'on doit toujours faire, qu'il est soluble dès qu'on chauffe le liquide. Il est formé d'*acide urique*, provenant de la décomposition des urates dans une urine très-chargée de ces sels. En élevant la température, on augmente la solubilité de l'acide urique devenu libre, et, si l'on abandonne la liqueur limpide dans un lieu froid, elle dépose bientôt des cristaux d'acide urique.

Il est à noter que cette même urine chargée d'urates sera précipitée par l'acide acétique fort, comme par l'acide azotique, et, puisque l'acide acétique ne coagule pas l'albumine, tandis qu'il décompose les urates, il sera aisé de lever tous les doutes.

Ce qui précède montre qu'*il ne suffit pas d'obtenir par l'acide azotique froid un précipité blanc dans une urine déjà acide, pour conclure que cette urine est albumineuse ; il faut encore que ce précipité ne soit pas soluble à chaud.*

Ces mêmes urines très-chargées d'urates sont souvent prises pour des urines sucrées. Je reviendrai sur leur étude.

2° Il est infiniment plus rare de rencontrer une

urine si chargée d'*urée*, que l'addition de l'acide azotique froid y détermine immédiatement un dépôt cristallin d'azotate d'urée. Ce précipité est grenu, son aspect seul éveille l'attention ; d'autre part, il se redissout par l'addition d'une petite quantité d'eau chaude, ou par la simple élévation de température du liquide. Dans ce cas, l'urine ne serait pas précipitable par l'acide acétique. L'urine de chien est si riche en urée, qu'elle donne directement des cristaux volumineux d'azotate d'urée en quelques jours, sans qu'il soit nécessaire de l'évaporer.

332. Des malades qui absorbent des quantités considérables de copahu ou de térébenthine, rendent des urines qui se troublent quand on les additionne d'acide chlorhydrique ou d'acide azotique. Ce précipité résineux disparaît dans l'alcool : on ne saurait donc le confondre avec de l'albumine. Dans l'ostéomalacie, il passe quelquefois dans l'urine une matière précipitable par la chaleur, mais soluble dès qu'on ajoute quelques gouttes d'acide chlorhydrique.

333. *Cas particulier.* **Urine albumineuse, chargée de matière colorante de la bile et d'urates.** — Le cas suivant mérite quelque attention. Une urine complétement trouble, moussant par l'agitation, tenait en suspension un sédiment d'une couleur rouge tomate des mieux accusées. Sa densité était égale à 1,038. Elle fut filtrée, mais le liquide passa presque aussi troublé, ne laissant sur le filtre que des urates et des détritus épithéliaux. Tout le liquide trouble, quoique filtré, fut chauffé à 50° dans un matras de verre plongé dans un bain-marie, dont la température était indiquée par un thermomètre, et au bout de quelques instants la liqueur était devenue transparente. Une partie de ce liquide fut chauffée vers 78°-80°,

et donna un coagulum d'albumine, qui fut recueilli sur un filtre et parfaitement caractérisé.

Le liquide filtré à 80° contenait de la bilirubine que l'acide azotique nitreux mit en évidence. Enfin, une autre partie du liquie chauffée seulement à 50° fut additionnée d'acide acétique, puis abandonnée dans un lieu froid ; le lendemain, elle avait déposé une quantité considérable d'acide urique cristallisé, provenant de la décomposition de l'urate alcalin.

Ainsi, cette urine était albumineuse, elle devait sa coloration à un mélange d'urate coloré en rose (269) et de bilirubine. L'urine brute abandonna un sédiment où le microscope permit de distinguer des cristaux nombreux d'urate de soude. Elle ne contenait pas de sucre.

334. **Urines albumineuses, purulentes ou chargées d'éléments organiques divers.** — Toute urine qui contient du pus est en même temps albumineuse ; mais si le nombre des globules de pus est infiniment petit par rapport à la masse liquide, elle ne dépose pas de précipité floconneux d'albumine, même appréciable à la loupe, quand on la fait bouillir après l'avoir acidulée. Je reparlerai plus loin des urines qui ne contiennent qu'un nombre de leucocytes trop faible pour donner, même après douze ou vingt-quatre heures de repos, un sédiment où la couche de pus soit appréciable à l'œil nu.

Pour mettre la présence de l'albumine en évidence dans une urine qui contient du pus, on procède comme à l'ordinaire. L'urine est rendue franchement acide par une addition d'acide acétique pur, puis filtré ; le liquide filtré, bien limpide, se trouble quand

on le fait bouillir et dépose des flocons albumineux pendant son refroidissement.

Tantôt ces flocons sont nombreux, d'un dosage facile, tantôt ils ne sont guère appréciables qu'à la loupe et ne se déposent qu'avec une extrême lenteur ; enfin dans des cas nombreux la liqueur devient seulement louche et ne dépose pas de flocons, même après plus de vingt-quatre heures de repos.

Pour rendre la séparation de l'albumine coagulée plus absolue, il est avantageux de saturer de sulfate de soude le liquide acidulé par l'acide acétique, avant de le filtrer et de le faire bouillir dans un tube de verre. De cette façon on évite les inconvénients d'un excès d'acide, et la coagulation de l'albumine est plus complète. Aussi est-ce agir prudemment que d'opérer cette saturation par le sulfate de soude si l'urine est très-pauvre en albumine, et si l'on a été entraîné (avec les urines pourries très-alcalines) à dépasser la quantité d'acide acétique nécessaire.

335. Beaucoup d'hommes qui ont eu une affection catarrhale de l'urèthre ou souffrent d'un léger rétrécissement (ordinairement à la suite d'une inflammation aiguë de l'urèthre), rendent une urine louche ou trouble qui contient un nombre ordinairement assez faible de leucocytes faciles à reconnaître à l'aide du microscope après un repos suffisant de l'urine dans un verre conique. Cette légère trace de pus peut persister pendant de longues années, très-souvent à l'insu du malade.

D'autre part, chez un grand nombre de femmes, l'orifice du col utérin, l'urèthre ou le vagin, sont depuis longtemps le siége d'une sécrétion d'une très-faible quantité de leucocytes. L'état catarrhal des organes génitaux de la femme est trop fréquent pour que l'on n'y prête pas une attention constante.

Dans ces cas (en supposant l'absence de toute trace de sang et par conséquent l'absence des hématies), l'urine filtrée ne donne le plus souvent aucune trace d'albumine coagulable et précipitable en flocons, mais un simple louche, quand on la fait bouillir après l'avoir très-légèrement acidulée par l'acide acétique. Cette même urine, filtrée et non chauffée, devient louche par l'addition de 1/20 de son volume environ d'acide acétique ordinaire. — L'urine froide acidulée faiblement d'acide acétique, étant filtrée, devient assez difficilement limpide dans la plupart des cas ; ce premier précipité séparé (pyine), le liquide se trouble encore quand on le fait bouillir, preuve manifeste de la présence de la sérine, non précipitable par l'acide acétique, et qui n'existe qu'en une trop minime proportion pour que les flocons en soient bien appréciables à la loupe. Au contraire, toutes les fois que des traces de sang se joignent au pus, comme c'est fréquent dans les affections de la prostate, il est bien rare que l'on n'obtienne pas des flocons albumineux très-nettement apparents et séparables, bien que le nombre

des globules (leucocytes et hématies) soit encore des plus faibles, et que les leucocytes y prédominent. C'est qu'en effet le leucocyte seul ne donne jamais qu'une petite quantité d'albumine coagulable, tandis qu'avec un nombre égal de globules rouges, la quantité d'albumine coagulable est incomparablement plus forte. Souvent même la quantité d'albumine est hors de toute proportion avec le nombre apparent des globules rouges, d'une part, parce qu'il peut s'être formé sur le trajet parcouru par l'urine un caillot qui retient les globules, d'autre part, parce qu'il s'établit quelquefois à la surface d'une membrane muqueuse un épanchement plus exclusivement séreux, ne contenant qu'un petit nombre de globules rouges; c'est ce que l'on observe surtout dans certaines affections chroniques de la prostate.

336. Si peu nombreux que soient les globules de pus (leucocytes) ou même de sang (hématies) d'une urine, en la filtrant d'abord pour la rendre limpide, puis la sursaturant d'acide acétique, on détermine un trouble d'autant plus manifeste que l'urine était plus chargée de globules.

Si l'urine est récemment émise et que les globules de pus ou de sang soient peu nombreux et n'aient séjourné que pendant un court espace de temps dans l'urine, l'essai par l'acide acétique peut laisser quelques doutes, car on n'obtient qu'un louche léger, appréciable seulement par comparaison avec le liquide non acidulé et en les examinant tous les

deux sur un fond noir. Il faut un peu d'habitude pour tirer un excellent parti de cette réaction.

Pour une même quantité de globules de pus ou de sang, le trouble est d'autant plus marqué que les globules ont plus longtemps séjourné dans l'urine et que la température est plus élevée ; aussi l'acide acétique donne-t-il un trouble plus abondant dans les liquides putrides.

Le trouble déterminé à froid dans l'urine par une addition d'acide acétique concentré est dû surtout à la substance même des globules de pus entrée en dissolution dans l'urine ; aussi obtient-on une plus grande proportion de ce précipité quand ce liquide est devenu ammoniacal, car alors les leucocytes et les hématies sont arrivés à un degré avancé de ramollissement et de désagrégation.

A nombre égal de globules (leucocytes, hématies) le trouble produit par l'acide acétique à froid est bien plus marqué pour les leucocytes que pour les hématies. Les globules rouges ont tout particulièrement besoin de séjourner pendant un plus long temps dans l'urine pour s'y dissoudre suffisamment de façon à rendre le liquide apte à être troublé par l'acide acétique, tandis que les circonstances qui accompagnent la sécrétion du leucocyte rendent sa désagrégation ordinairement plus rapide.

Mais l'acide acétique concentré ne trouble pas seulement les urines qui contiennent du pus ou du sang (ces dernières à un bien moindre degré), il rend

également louches ou troubles les urines qui contiennent d'autres éléments organiques ; les cellules épithéliales de la vessie et celles du vagin jouissent tout particulièrement de cette faculté, mais à un assez faible degré, si on les compare aux leucocytes. C'est surtout dans les urines alcalines ou faiblement acides, quand le séjour de ces détritus épithéliaux a été un peu prolongé, que l'on peut observer le trouble produit, à froid, dans les urines filtrées par l'acide acétique concentré.

Les urines chargées d'oxalate de chaux, devenues limpides par filtration, deviennent louches par une addition d'acide acétique.

337. **Dosage de l'albumine de l'urine.** — Il est difficile de déterminer le poids de l'urine à employer, puisque ce poids doit évidemment varier avec la proportion de l'albumine. Dans des cas assez rares, 50 grammes de liquide suffisent parfaitement pour cette opération ; dans d'autres plus fréquents, 300 grammes de liquide donnent à peine quelques centigrammes d'albumine sèche.

Dans tous les cas, l'urine doit être préalablement filtrée ; cela fait, on l'additionne de quelques gouttes d'acide acétique dilué, quand bien même elle possède déjà une réaction acide ; si elle est alcaline, on opère cette sursaturation avec précaution pour ne pas verser trop d'acide ; dans ce but, on essaie de temps en temps la liqueur en portant une goutte

à l'aide d'une baguette de verre sur une feuille de papier bleu de tournesol. Cela fait, on chauffe à l'ébullition dans une capsule de porcelaine le volume ou le poids de l'urine ainsi préparée, on l'agite à l'aide d'une baguette de verre, et, après une demi-minute d'ébullition, on verse peu à peu le liquide trouble et mousseux sur le filtre.

Il faut tenir prêts deux filtres de même papier, de poids rigoureusement égaux, (appréciés sur une balance sensible au milligramme), et de préférence de papier dit à filtration rapide.

Quand tout le liquide aura été versé sur l'un des filtres, on rincera la capsule avec quelques grammes d'eau distillée, de façon à entraîner sur le filtre les dernières traces d'albumine coagulée ; au besoin on renouvellera une ou deux fois encore ce lavage à l'eau ; puis, tout le liquide aqueux s'étant écoulé, on verse de l'alcool sur le filtre albuminifère en grande quantité, et ce à plusieurs reprises, de façon à obtenir un lavage parfait. Il ne restera plus qu'à dessécher les deux filtres dans l'étuve à eau bouillante ; la différence de leurs poids représente le poids de l'albumine sèche.

On n'a guère à craindre une perte de poids du filtre albuminifère au contact des divers liquides. si l'on emploie du papier à filtrer de bonne qualité. On pourrait d'ailleurs ployer en deux le filtre qui ne doit pas recevoir le dépôt albumineux et l'accoler à ce dernier ; les lavages à l'eau et à l'alcool le dé-

pouilleraient (comme le filtre albuminifère) des éléments fixes de l'urine. J'ai, en outre, le soin d'essorer les filtres humides entre des feuilles de papier à filtrer, avant de les dessécher à l'étuve. En suivant exactement toutes ces prescriptions, on peut compter sur une très-grande exactitude.

Quand on opère avec deux filtres de même poids, on n'a pas à s'inquiéter des variations de poids dues à l'humidité atmosphérique pendant les pesées, puisque cette influence s'exerce également sur les deux filtres dans le même temps et dans les mêmes conditions.

Si l'on opère avec un seul filtre, il faut opérer les pesées du filtre, soit dans un petit flacon *ad hoc*, soit entre deux verres de montre. Le filtre vide est d'abord pesé sec ; son poids est noté ; le filtre chargé d'albumine est pesé après sa dessiccation à la même température et dans le même appareil.

Le lavage à l'alcool a surtout pour effet de dépouiller le coagulum albumineux des matières colorantes qu'il a fixées.

338. *Cas particuliers.* — **Urines sanguinolentes.** — Le mode opératoire précédent est applicable aux urines sanguinolentes. Le lavage à l'alcool doit être abondant pour dépouiller le coagulum le plus possible de la matière colorante qu'il a fixée.

Dans quelques cas, je procède tout autrement ; particulièrement quand l'urine contient une grande

proportion de sang, ce qu'il est facile d'apprécier par la coloration intense du liquide et par le coagulum abondant que l'on obtient en faisant bouillir quelques grammes de ce liquide dans un tube de verre.

Je prends, par exemple, 100 grammes de cette urine ou de ce liquide sanguinolent, j'ajoute goutte à goutte de l'acide acétique de façon à avoir une réaction acide franche, puis 300 grammes (ou 4 volumes environ) d'alcool à 90 p. 100; à l'aide d'une baguette de verre, j'agite le tout dans un vase de Bohême, ou dans une capsule de porcelaine; puis je chauffe le mélange jusqu'à l'ébullition naissante, et je reçois le coagulum sur un filtre posé sur un filtre de même papier, et de même poids; je rince le vase où la coagulation a été effectuée avec un peu d'eau distillée, puis tout le précipité du filtre est soumis à un lavage abondant à l'alcool à 50 p. 100, enfin desséché à l'étuve. Comme précédemment la différence des poids des deux filtres secs fait connaître le poids du coagulum albumineux.

Le poids du coagulum multiplié par 5,5 donnerait *à peu près* le poids du sang sec que le liquide contenait en dissolution. Mais il est rare que le sang épanché dans la vessie, à la suite d'opérations chirurgicales ou sous des influences pathologiques diverses, contienne les proportions normales de sérum et de globules; ordinairement le sérum est

de beaucoup prédominant, et le sérum sanguin laisse un résidu bien moindre que le sang lui-même.

L'alcool est aussi d'un emploi avantageux avec les liquides albumineux qui ont subi un commencement de putréfaction.

URINES SUCRÉES.

339. **Urines sucrées.** — La présence du sucre dans l'urine ne gêne en rien le dosage de l'albumine par ce procédé ; il faut prolonger les lavages assez longtemps pour que les liqueurs qui s'écoulent ne laissent plus de résidu, quand on les évapore sur une lame de verre ou de platine, ce qui exige ordinairement plus de temps et de liquide que lorsque l'urine n'est pas sucrée.

340. Deux sucres se rencontrent dans l'organisme : l'un, la glycose ou sucre de diabète, identique au sucre produit par l'acide sulfurique étendu d'eau ou par la diastase sur l'amidon ; elle constitue la plus grande partie du miel et recouvre les figues et les pruneaux d'une couche blanchâtre. L'autre sucre est l'inosite ; ce sucre est beaucoup plus rare que le précédent et n'apparaît jamais qu'en très-minime quantité.

341. **Glycose ou sucre de diabète,** $C^{12}H^{12}$

$O^{12} + 2HO$. — Beaucoup d'expérimentateurs admettent que l'urine normale contient des traces de glycose, environ 1 décigramme par litre. Je ne partage pas cette opinion, tout en reconnaissant qu'il n'existe qu'un petit nombre d'urines incapables d'exercer un très-léger effet réducteur sur la liqueur de Fehling, mais cet effet ne me paraît pas dû à du sucre.

L'urine contient au contraire jusqu'à 120 grammes de ce sucre par litre dans la maladie à laquelle on a donné le nom de glycosurie, diabète sucré, *diabetes mellitus*, précisément parce qu'elle a pour caractère principal la présence de ce sucre dans l'urine. La glycose n'est point un élément étranger à l'organisme ; elle existe normalement dans les produits de la digestion des matières amylacées, dans l'intestin grêle, et, si elle passe dans l'urine, c'est qu'elle s'est accumulée dans le sang et n'a pas été détruite par l'acte de la nutrition.

Le sang peut contenir une petite quantité de sucre de glycose dans l'état de santé ; c'est dans les veines sus-hépatiques qu'il s'en trouve le plus, tandis que le sang de la veine porte n'en contient pas ou n'en contient que des traces. Le foie est donc l'organe générateur principal du sucre ; les vaisseaux chylifères en amènent aussi une certaine quantité dans la veine sous-clavière.

Dans le diabète sucré, on trouve du sucre dans presque toutes les sécrétions (salive, sueur). Le

sucre n'apparaît dans l'urine qu'alors que sa proportion dans le sang atteint 1 à 2 grammes par kilogramme.

342. Le sucre de diabète cristallise confusément, en prenant un aspect granuleux que l'on a comparé à celui du chou-fleur ; en répétant les cristallisations dans l'alcool bouillant, sur des masses un peu considérables, on finit par l'obtenir en cristaux rhombiques assez nettement formés.

Pur, ce sucre est blanc, d'une saveur agréable, moins sucrée que celle du sucre de canne ; il est sans aucune action sur le papier de tournesol. Il se dissout moins bien dans l'eau et dans l'alcool que le sucre de canne ; comme ce dernier, il est insoluble dans l'éther. Il fond vers 100° et perd à cette température son eau de cristallisation.

Une solution aqueuse de glycose fermente immédiatement et facilement, quand on la met au contact de la levûre de bière ; cette réaction différencie la glycose du sucre de canne et du sucre de lait. D'autre part, l'aspect de la glycose isolée, sa combinaison avec le chlorure de sodium, empêchent encore qu'on la confonde avec le sucre de lait. Une légère acidification de la liqueur et une température de 20 à 25° favorisent la fermentation :

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glycose.}} = 4(CO^2) + 2(\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}).$$

Mais la réaction n'est pas aussi simple que l'é-

quation l'indique ; car il se fait toujours un peu de glycérine et d'acide succinique. J'ai préparé plusieurs litres d'alcool à 65° sans mauvais goût quelconque avec du sucre provenant d'urine de diabétique. Obtenu directement avec l'urine sucrée, l'alcool a ordinairement une odeur détestable qu'il garde pendant longtemps.

Au contact de certaines matières azotées en putréfaction (membranes animales, vieux fromage), la glycose donne l'acide lactique, et, si la réaction se prolonge, il se produit de l'acide butyrique mélangé à de l'acide acétique. Une matière alcaline, de la craie, par exemple, qui sature l'acide formé au fur et à mesure de sa production, favorise beaucoup la réaction. Une odeur désagréable accompagne cette fermentation qui exige un température de 30° à 40°. L'urine diabétique chargée de de sucre peut subir directement cette transformation.

La glycose se combine avec les bases, comme le sucre de canne, mais ses combinaisons sont moins stables.

Si l'on mélange une solution de glycose dans l'alcool concentré avec une solution alcoolique de potasse caustique, il se dépose des flocons blancs, $2KO + C^{12}H^{12}O^{12}$. Cette combinaison, très-avide d'acide carbonique, ne peut être chauffée sans brunir fortement.

Les alcalis caustiques, potasse, soude, chaux,

mis en ébullition avec une liqueur qui contient de la glycose, colorent peu à peu le liquide d'abord en jaune foncé, puis en rougeâtre ; enfin, si la quantité de sucre est abondante, le mélange prend une coloration brunâtre.

La glycose dissout bien la chaux ; cette solution calcaire additionnée d'alcool donne un précipité blanc qui est une combinaison de la glycose avec la chaux.

A la température de l'ébullition, un lait de chaux ajouté à une solution de glycose la brunit comme la potasse et la soude caustiques.

L'acide sulfurique faible est sans action sur la glycose. Très-concentré, l'acide sulfurique se combine à froid avec la glycose fondue. Les acides minéraux, à la température de l'ébullition, altèrent rapidement la glycose ; la liqueur passe au jaune, au brun ; il se fait, suivant les proportions des mélanges et la durée de la réaction, des produits bruns, noirs, auxquels on a donné les noms d'ulmine, d'acide ulmique, etc.

344. Une des combinaisons les plus intéressantes de la glycose est celle qu'elle forme avec le chlorure de sodium, 2 $(C^{12}H^{12}O^{12})$, NaCl + 2HO. Deux solutions concentrées de sucre de diabète et de sel marin, mélangées et abandonnées à l'air libre, donnent de gros cristaux prismatiques droits à base rhomboïdale, qui contiennent 13,3 p. 100 de chlorure de sodium, et se dissolvent bien dans

l'eau. Leur saveur sucrée est faible, la saveur propre au chlorure de sodium a presque disparu.

344. *Préparation.* — On a souvent besoin de glycose pure ; le moyen le plus simple pour s'en procurer consiste à prendre du beau miel grenu du Gâtinais ou de Narbonne, à le laisser pendant quelques jours sur des plaques de plâtre ou sur des linges pliés, tant que la partie liquide n'est pas absorbée. Cela fait, on dissout la glycose dans 6 fois son poids d'alcool à 90° bouillant, on ajoute un peu de noir animal purifié, si le liquide est coloré, on filtre bouillant, et, après le refroidissement, il se dépose lentement de la glycose pure, cristalline, que l'on fait sécher. Au besoin, on la fait cristalliser encore une fois.

345. **Action de la glycose sur l'urée. Influence de la glycose sur le dosage des matières fixes.** — Quand on évapore à siccité, à l'étuve à eau bouillante, une urine normale, puis que l'on rétablit sur la balance l'eau évaporée, on retrouve dans le nouveau liquide les 9/10 environ du poids de l'urée constaté dans l'urine. Plus la capsule qui contient l'urine évaporée est laissée longtemps à l'étuve, plus grande est la perte que subit le résidu par suite de la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque ou en sels ammoniacaux volatils. Cette diminution dans la proportion de l'urée est toujours très-lente avec l'urine normale.

Vient-on à faire la même opération sur de l'urine sucrée et à remplacer exactement l'eau évaporée, on ne retrouve ordinairement qu'une assez faible partie de l'urée primitivement contenue dans l'urine. Le poids de l'urée s'affaiblit très-rapidement si le séjour à l'étuve est prolongé. Une urine qui contient 20 grammes d'urée et 80 grammes de glycose par kilogramme, ne donne plus, après six heures de séjour à l'étuve du résidu sec, qu'un poids de 7 grammes d'urée environ.

L'urée se dégage, en partie tout au moins, de l'urine sucrée à l'état de carbonate d'ammoniaque; j'ai pu condenser dans l'acide sulfurique les vapeurs ammoniacales et recueillir par l'évaporation et le lavage du sel à l'alcool éthéré (pour enlever l'excès d'acide sulfurique) du sulfate d'ammoniaque à peu près pur en quantité exactement correspondante à la perte d'urée du résidu.

L'urine sucrée brunit fortement à l'étuve à eau bouillante ; elle noircit peu à peu, si on l'abandonne pendant longtemps dans l'étuve, à mesure que l'urée disparaît davantage. Après un temps assez long, on croirait que le résidu est entièrement carbonisé.

Même bien avant que la carbonisation apparente soit aussi avancée, la substance presque noire n'est plus soluble sensiblement dans l'alcool à 90 p. 100, tandis que les éléments primitifs, urée et glycose, s'y dissolvent aisément ; elle a conservé sa solu-

bilité dans l'eau. L'étude encore incomplète que j'ai faite de cette matière ne me permet pas d'en parler plus longuement; sa composition varie d'ailleurs avec les conditions qui lui ont donné naissance.

Pour éviter cette déperdition dans le dosage des matières fixes des urines sucrées, l'évaporation dans le vide sec, à froid, aurait évidemment de grands avantages, compensés par une perte de temps énorme.

Voici ce que je conseille de faire : on prend deux capsules de platine à fond plat de même dimension, on y met un poids égal d'urine, on évapore à l'étuve à eau bouillante. On note le poids d'une des capsules desséchées, on y remplace l'eau volatilisée par de l'eau distillée, et l'on dose l'urée du nouveau liquide. On connaît ainsi la perte due à l'action du sucre sur l'urée, on l'ajoute au poids du résidu sec obtenu par la première opération. Ce mode opératoire suppose que la glycose n'agit que sur l'urée, ce qui est suffisamment exact pratiquement.

La seconde capsule sert au dosage des matières minérales et au contrôle de l'opération pratiquée avec la première capsule.

Ce qui précède indique combien il est difficile de fixer le moment précis où l'eau libre d'une urine sucrée est volatilisée, puisque la perte (due à la destruction de l'urée) continue bien au delà du terme apparemment nécessaire à la dessiccation et qu'elle se montre aussi en deçà.

346. Urine diabétique. — On donne le nom de *diabète sucré* à une affection caractérisée par la présence de la glycose dans l'urine. On rencontre très-rarement du sucre dans l'urine des tout jeunes enfants; cela se voit quelquefois chez ceux qui ont atteint leur deuxième ou leur troisième année. C'est plus particulièrement dans la seconde moitié de la vie, vers 45 à 55 ans chez les hommes, que l'on observe des urines diabétiques. Cette maladie paraît plus fréquente chez les femmes, vers l'âge de 25 à 35 ans.

Quand il s'agit de rechercher si un malade est diabétique, il est de toute nécessité d'examiner son urine du matin et celle du soir, et de répéter cet examen pendant plusieurs jours. En effet, j'ai rencontré une douzaine de personnes, la plupart obèses, dont l'urine du matin ne contient pas de sucre, tandis que celle qui est rendue après le repas du soir contient 6 à 15 grammes de glycose par litre. Ces personnes, ordinairement très-dyspeptiques, ont fréquemment de l'oxalate de chaux cristallisé dans leur urine.

Ce qui précède explique bien des contradictions sur la présence ou sur l'absence du sucre dans l'urine d'un même malade, contradictions qui proviennent de ce que l'urine de la digestion est seule sucrée.

Ces dyspeptiques sont assez facilement guérissables et ne me paraissent pas prédisposés à devenir de véritables diabétiques.

Une urine peut être sucrée sans être plus dense qu'une urine exempte de toute trace de glycose. Mais une urine dont la densité dépasse 1,028, et à plus forte raison 1,035, doit, plus que toute autre, être suspecte de contenir du sucre (Voir ce qui a été dit au § 239).

L'aspect d'une urine sucrée ne diffère ordinairement pas de celui d'une urine non sucrée. Si l'urine des diabétiques est généralement pâle, c'est le plus souvent parce que les malades sont polyuriques. L'urine chargée de sucre laisse sur les vêtements des taches d'abord gommeuses et épaisses, qui prennent peu à peu un aspect farineux.

347. **Extraction de la glycose de l'urine diabétique.** — Pour extraire le sucre de l'urine d'un diabétique, évaporez ce liquide au bain-marie, sous une faible épaisseur, dans un vase offrant une grande surface, de manière à ne pas tenir longtemps la même masse liquide à une température élevée. Dans le même but, remplacez le liquide au fur et à mesure qu'il est transformé en un sirop clair. Réunissez ces divers sirops dans un vase à large surface, laissez-les concentrer dans un endroit chaud; peu à peu vous verrez ce sirop cristalliser, et au bout de quelques jours il sera pris en une masse grenue que vous exprimerez fortement dans une toile. Lavez ces cristaux à l'alcool froid très-concentré, pour enlever l'urée et les matières

extractives, faites-les redissoudre ensuite dans l'alcool bouillant en présence du noir animal, filtrez bouillant : pendant le refroidissement il se déposera des grains cristallins de glycose, que vous pourrez obtenir tout à fait purs en les faisant encore une fois cristalliser dans l'alcool bouillant.

Si vous opérez sur une grande quantité de liquide, commencez l'évaporation à feu nu, dans un vase de cuivre toujours plein, sans faire bouillir ; mais gardez-vous bien d'employer ce mode de concentration au delà de la réduction du liquide à la moitié de son volume, parce qu'il se colorerait, mousserait, et donnerait très-difficilement de la glycose cristallisée.

348. Afin d'obtenir du premier coup du sucre peu coloré, versez dans l'urine sucrée du sous-acétate de plomb (1/10 de son volume environ) pour précipiter les matières colorantes, l'acide urique, les chlorures et les phosphates. Filtrez, lavez le précipité, faites passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur, filtrez de nouveau pour séparer le sulfure de plomb, et évaporez la liqueur incolore ou presque incolore exclusivement au bain-marie, à l'air, dans un vase plat de grande dimension. Le sirop, abandonné dans un milieu frais, donne peu à peu des cristaux de glycose beaucoup plus faciles à purifier que ceux que l'on obtient avec de l'urine brute.

Quand on rencontre un diabétique dont l'urine

contient 80 grammes environ de sucre par litre et qui rend 10 à 15 litres d'urine, on peut éviter l'emploi de l'acétate de plomb, et obtenir du premier coup, par une évaporation bien ménagée, de la glycose blanche.

349. S'il fait très-froid, l'urine diabétique peut être très-avantageusement concentrée en l'exposant à la gelée. La glace est de l'eau presque pure, tandis que le liquide qui la baigne est chargé de sucre, d'urée, de matières extractives et salines. Ce procédé de concentration n'est malheureusement praticable que pendant quelques jours chaque année.

350. S'il s'agit d'extraire le sucre en nature de l'urine de diabétique *extrêmement pauvre en sucre* (1 à 3 gr. par litre), le procédé d'extraction précédent devient inapplicable. Dans ces cas, voici ce qu'il convient de faire : versez dans l'urine une solution d'acétate neutre de plomb tant qu'il se forme un précipité, filtrez et rejetez ce premier précipité ; dans la liqueur, versez de l'acétate basique de plomb tant qu'il se forme un précipité, filtrez encore. Dans la nouvelle liqueur ajoutez de l'ammoniaque : il se produit un troisième précipité qui contient la presque totalité du sucre, tandis que le premier (acétate neutre) n'en contenait aucune trace, et que le second (acétate basique) n'en renfermait que des traces. Recueillez sur un filtre le précipité produit par l'ammoniaque, lavez-le, et laissez-le sécher en grande partie entre deux cahiers de papier à filtre. Cela fait, pour en extraire le sucre, divisez ce précipité dans l'alcool, faites passer à travers la liqueur un courant d'hydrogène sulfuré, chauffez légèrement pour dégager l'excès d'hydrogène sulfuré, filtrez pour séparer le sulfure de plomb : dans le liquide concentré vous pourrez constater la

réduction des oxydes de cuivre et de bismuth, la déviation au saccharimètre, et la faculté de fermenter.

J'ai essayé de retirer de l'urine normale le prétendu sucre qu'elle renferme, dit-on, en très-minime quantité (2 ou 3 dix-millièmes) ; je n'y ai jamais réussi. Sans doute, il existe dans quelques urines des matières qui exercent sur la liqueur de Fehling et les autres réactifs du sucre une action réductrice évidente. Mais il est impossible de leur reconnaître les caractères de la glycose. Le poids de ces matières est indéterminable et apparemment des plus variables ; elles proviennent ordinairement des aliments.

M. E. Kulz (Pflüger's *Archiv*, t. XIII, p. 269-271) n'a pas non plus obtenu de résultat positif en recherchant le sucre de raisin dans 100 litres d'urine normale par la méthode précédente.

RECHERCHE DE LA GLYCOSE DANS L'URINE.

La liqueur de Fehling (p. 34) suffit dans tous les cas, soit comme agent de recherche du sucre de diabète, soit pour en doser la proportion. Néanmoins, je crois devoir insérer ici quelques autres moyens de recherche qui donnent de très-bons résultats entre des mains exercées.

351. 1° **Par les alcalis caustiques.** — Les solutions de glycose jaunissent, puis passent graduellement au brun foncé, quand on les chauffe avec les alcalis caustiques. Pour rechercher ce sucre dans l'urine, on ajoute à ce liquide 1/10 de son volume d'une solution concentrée de soude ou de potasse caustique, on chauffe le mélange graduellement jusqu'à l'ébullition : le liquide se colore peu à peu, et si la proportion de sucre est élevée, la coloration est d'un brun foncé. Si l'on opère avec un tube un peu long, que l'on ne chauffe qu'à la partie supérieure (*fig.* 8), on rend

très-saillante la différence de coloration des deux couches. La soude et la potasse caustiques peuvent être remplacées par un lait de chaux.

Bien que les alcalis caustiques soient un obstacle à la coagulation de l'albumine par la chaleur, il est très-avantageux dans l'application de ce procédé de se servir d'une urine préalablement dépouillée d'albumine. D'autre part, les alcalis entraînent la précipitation des phosphates terreux. Les matières colorantes diverses de l'urine pathologique peuvent induire en erreur ; les matières colorantes biliaires donnent avec les alcalis des colorations foncées qu'il ne faut pas confondre avec celles que donne la glycose.

352. 2° **Par la solution de carmin d'indigo.** — Si l'on chauffe une urine sucrée, ou toute autre dissolution de glycose, avec une solution de carmin d'indigo rendue alcaline au moyen du *carbonate de soude*, peu à peu le liquide bleu passe au vert, au rouge, au jaune ; puis, si l'on cesse de chauffer, il redevient bleu quand on le laisse refroidir au contact de l'air. Cet effet de décoloration est dû à l'oxydation de la glycose aux dépens de l'oxygène de l'indigo bleu qui passe à l'état d'indigo blanc (253). Il ne faut pas faire usage d'alcali caustique, parce que la soude caustique suffit à elle seule à décolorer l'indigo bleu.

353. 3° **Par le réactif de Trommer.** — Une solution de glycose additionnée de potasse ou de soude caustique, puis goutte à goutte d'une solution très-faible de sulfate de cuivre, donne lieu, si l'on élève sa température à l'ébullition, à une réduction de l'oxyde de cuivre (CuO) à l'état d'oxydule ou oxyde cuivreux (Cu^2O) qui est rouge (Trommer).

Cet effet est produit par l'oxydation de la glycose aux dépens de l'oxygène de l'oxyde métallique. Ce sucre est très-avide d'oxygène, il réduit dans les mêmes conditions le sous-azotate de bismuth à l'état de bismuth métallique noir et pulvérulent. Il ramène aussi à l'état métallique les sels d'argent, d'or, de platine, surtout s'ils sont en combinaison avec des acides organiques. Il réduit le sublimé corrosif ($HgCl$) à l'état de calomel (Hg^2Cl).

La réduction de l'oxyde de cuivre en oxyde cuivreux se fait à froid, mais elle exige douze heures environ, suivant la température extérieure. Elle est également produite dans les conditions qui viennent d'être énoncées par l'acide urique.

354. Si vous voulez appliquer les données précédentes à la recherche du sucre dans une urine, versez successivement dans un tube de verre 1 gramme d'urine filtrée, parfaitement limpide, 5 grammes d'eau, 10 gouttes d'une solution de lessive des savonniers (soude caustique à 36° Baumé), enfin goutte à goutte de la solution de sulfate de cuivre au vingtième, tant que l'oxyde de cuivre hydraté se redissout par l'agitation. La redissolution de l'oxyde de cuivre dépend de la quantité de sucre : ayez donc soin de ne pas verser un excès de solution de cuivre, parce que pendant l'ébullition, en présence de l'alcali caustique, il se déposerait de l'oxyde noir de cuivre (CuO) qui masquerait la coloration rouge de l'oxyde réduit. Il ne faut pas non plus chauffer le mélange d'urine et d'alcali caustique avant d'avoir versé le sel de cuivre, parce qu'en subissant une température élevée en présence de l'alcali caustique, le sucre serait détruit et ne pourrait plus exercer son action réductrice sur l'oxyde cuivrique.

Au contraire, s'il y a un grand excès de sucre et d'alcali caustique, tout l'oxyde de cuivre est réduit d'abord à l'état d'hydrate d'oxyde cuivreux qui est jaune, puis d'oxyde cuivreux anhydre qui est rouge quand l'ébullition a duré un temps suffisant. Quand tout l'oxyde de cuivre est réduit, l'alcali caustique, continuant à réagir sur le sucre encore libre, en colore successivement la solution bouillante en jaune, en rouge-brun, même en brunâtre ; et si on laisse reposer le liquide, peu à peu un dépôt d'oxydule anhydre, d'un rouge foncé, vient occuper le fond du tube, et au-dessus de lui se trouve un liquide dont la couleur varie du jaune au brun.

355. 4° **Par la liqueur de Fehling.** — Si

l'on chauffe avec une solution de glycose une solution de tartrate de cuivre dans un alcali caustique, on obtient rapidement la réduction de l'oxyde de cuivre (CuO) et sa transformation en oxyde rouge ou oxydule (Cu^2O). Ce réactif, bien préparé, est d'un usage beaucoup plus commode et au moins aussi sûr que le réactif Trommer. On a beaucoup varié les proportions du sel de cuivre et de l'alcali; peu à peu on a renoncé à la potasse caustique, à cause de la trop facile réductibilité des solutions cuivriques préparées avec cet alcali (Voir p. 34).

356. **Recherche du sucre dans une urine au moyen de la liqueur de Fehling.**— N'opérez jamais que sur une urine *parfaitement limpide*, rendue telle par le repos et la décantation, ou mieux par la filtration. Versez dans un tube de verre 5 grammes environ de la liqueur bleue de Fehling, chauffez ce tube sur la lampe à alcool et maintenez-y le liquide en ébullition pendant une minute : ce liquide devra rester transparent et ne donner aucun précipité si la liqueur est bonne. Cela bien constaté, faites tomber le long des parois du tube incliné une ou deux gouttes du liquide sucré, vous verrez bientôt à la surface du liquide bleu presque bouillant un anneau vert qui passe rapidement au jaune, puis au rouge, et qui contraste vigoureusement par sa couleur orangée et par son opacité avec la couleur bleue et la transparence du liquide sous-jacent. Si

le liquide est très-peu sucré, ajoutez-en quelques gouttes de plus, puis chauffez pendant quelques secondes la partie supérieure du liquide sur la lampe à alcool; il ne sera d'ailleurs jamais nécessaire d'en verser un volume égal à celui de la liqueur bleue.

Ce mode opératoire est bien préférable à celui qui consiste à chauffer un mélange à partie égale d'urine et de liquide bleu; en laissant, comme il a été dit précédemment, le liquide sucré glisser goutte à goutte jusqu'à la surface du liquide bleu, le mélange des deux liqueurs ne s'opère que sur une mince couche, à cause de la grande densité du liquide bleu : c'est donc seulement à la surface de contact des deux liquides que la réduction se produit d'abord. Le premier effet de cette réaction est une coloration verte, due au mélange de la liqueur bleue avec le précipité jaune orangé d'oxyde cuivreux hydraté : ce n'est qu'au bout de quelques secondes que la couleur rouge orangée, s'étendant davantage par suite d'une réaction plus complète, contraste davantage par son opacité et par la vigueur de sa teinte avec la couleur bleue et la transparence du liquide sous-jacent. Au-dessus d'elle est la couche presque incolore de l'urine non modifiée.

Il est bien rare qu'en opérant de cette façon, on commette une erreur; il n'y a, en effet, que la glycose qui réduise assez facilement la liqueur de

Fehling pour que quelques gouttes de liquide sucré (même faiblement, 2 à 3 grammes de glycose par litre) suffisent à effectuer la réduction nette dans l'espace de quelques secondes.

La réduction de la liqueur bleue se produit aussi bien à froid qu'à la température de l'ébullition ; la réaction est beaucoup plus lente, elle exige plusieurs heures, souvent même un jour entier, suivant la température.

Quand le sucre est abondant dans l'urine, ou la proportion de la liqueur de Fehling trop faible, on constate la réduction de l'oxyde de cuivre, en même temps que la coloration brune ou brunâtre de la liqueur qui surnage ce dépôt cuivreux. Cette coloration brunâtre est due à l'action que l'alcali caustique du réactif exerce sur le sucre en excès. Dans ces cas le dépôt cuivreux devient anhydre et de couleur rouge foncé ; c'est encore un effet de l'excès d'alcali bouillant.

Quand une urine ne renferme qu'une minime quantité de glycose (2 à 4 grammes par kilogramme), il faut en verser *au moins* un gramme par chaque dix grammes de liqueur de Fehling, et maintenir le mélange en ébullition pendant une minute au moins pour avoir une réduction nette. La précipitation de l'oxyde cuivreux est plus vite obtenue si l'on a préalablement fait bouillir l'urine pauvre en sucre avec de la soude caustique (lessive des savonniers).

Car la liqueur de Fehling est un réactif d'autant

moins sensible que l'urine à peine sucrée est plus dense et plus chargée de matières azotées (urée, acide urique, créatine, etc.). Aussi l'ébullition préalable de l'urine avec une assez forte dose de soude caustique transforme l'urée en carbonate d'ammoniaque, en dégage l'ammoniaque, après quoi le liquide réduit plus aisément la liqueur de Fehling pour peu qu'il contienne de glycose.

J'ai quelquefois eu recours à l'acétate de mercure au lieu de l'acétate basique de plomb pour débarrasser l'urine des matières azotées qui gènent la réaction. Le précipité mercurique séparé, j'ajoute du carbonate de potasse en léger excès et je filtre de nouveau.

On peut d'ailleurs plus pratiquement ajouter à la liqueur de Fehling, au moment même de l'opération, un tiers de son volume de soude caustique liquide (D = 1,33). Si donc, après que l'urine a été maintenue en ébullition pendant une à deux minutes avec la liqueur bleue ainsi surchargée d'alcali, il ne se dépose pas d'oxyde cuivreux, on peut conclure à l'absence de la glycose.

Quand une urine non albumineuse est sans action sur la liqueur de Fehling, on est en droit de conclure que cette urine ne contient pas de glycose.

357. **Causes d'erreur.** — Ce réactif, si sensible pour déceler et pour doser la glycose, n'est pourtant pas sans inconvénients. En effet, diverses substances partagent avec le sucre de diabète, le sucre de lait et quelques autres su-

cres, la faculté de réduire plus ou moins aisément la liqueur de Fehling, ou l'oxyde de cuivre de la réaction Trommer (354). Une solution aqueuse d'acide urique ou d'urate jouit de ce pouvoir à un assez haut degré, même à froid : aussi diminue-t-on déjà considérablement les chances de réduction par cet élément en opérant sur de l'urine refroidie et filtrée. Pour se débarrasser de l'acide urique et de ses sels, on ajoute à l'urine 1/10 de son volume d'acétate basique de plomb, on la filtre, et on l'agite vivement avec 2 ou 3 pour cent de son poids de carbonate de soude pur et desséché. Après quoi, tout le plomb étant éliminé à l'état de carbonate, on filtre de nouveau l'urine incolore et on l'essaie à la liqueur de Fehling.

L'urée est sans action réductrice sur la liqueur bleue bouillante ou froide.

358. La réduction de l'oxyde de cuivre dans la liqueur de Fehling ou par le réactif de Trommer peut être gênée :

1° *Par les sels ammoniacaux.* — Si l'on verse une solution de chlorhydrate d'ammoniaque dans un sel alcalin à grand excès d'alcali, de potasse caustique par exemple, il se fait du chlorure de potassium avec la potasse en excès, et une quantité équivalente d'ammoniaque libre se dégage. Or, dans la liqueur de Fehling, la réduction de l'oxyde cuivrique dissous en oxyde cuivreux rouge n'a lieu qu'à la faveur de l'*alcali fixe libre ;* si donc on verse un liquide ammoniacal, une urine, par exemple, dans la liqueur de Fehling, c'est comme si l'on neutralisait la soude caustique libre qu'elle contient avec l'acide du sel ammoniacal.

L'urine contenait-elle du carbonate d'ammoniaque, du chlorhydrate d'ammoniaque, il se dépose du carbonate de chaux, des phosphates terreux, qui troublent la liqueur.

Il est aisé de parer à cet inconvénient : toutes les fois que vous verserez un liquide ammoniacal supposé sucré dans la liqueur de Fehling, vous ajouterez à celle-ci un plus grand excès de soude caustique et vous ferez bouillir le liquide pendant un temps assez long pour dégager toute l'ammoniaque. Si la liqueur bleue reste transparente après cette addition d'alcali et l'ébullition, c'est qu'elle ne contient pas de sucre : une trace de glycose aurait réduit l'oxyde cuivrique en oxyde rouge.

Les matières qui dégagent facilement de l'ammoniaque au contact des alcalis bouillants se comportent comme les sels ammoniacaux ; il faut prendre les mêmes précautions pour éviter toute erreur.

359. 2° *Par les matières albuminoïdes.* — Si l'on verse dans la liqueur de Fehling bouillante un liquide à la fois sucré et albumineux, surtout si la proportion de sucre est très-faible, le liquide bleu devient violacé absolument comme s'il s'agissait d'une liqueur simplement albumineuse, sans qu'il se précipite de l'oxyde rouge. Il faut donc éliminer la matière albuminoïde. S'agit-il d'albumine, on fait bouillir l'urine après addition de quelques gouttelettes d'acide acétique faible pour la rendre faiblement acide, et au besoin on y ajoute du sulfate de

soude ; l'albumine coagulée est reçue sur un filtre et on recherche la glycose dans le liquide après l'avoir neutralisé par la potasse.

Si la matière albuminoïde n'est pas coagulable, on ajoute à l'urine 1/10 de son volume de sous-acétate de plomb, il se fait un précipité abondant que l'on jette sur un filtre. Le liquide filtré retient un excès de plomb, on l'enlève par un courant d'hydrogène sulfuré qui précipite le plomb à l'état de sulfure ; on filtre encore la liqueur, on la concentre pour chasser l'excès d'hydrogène sulfuré et on l'essaye comme à l'ordinaire. — La précipitation par le sous-acétate de plomb prive en même temps le liquide de l'acide urique, des phosphates, des chlorures et des matières colorantes qu'il renferme. — On peut se dispenser d'enlever le plomb par l'hydrogène sulfuré, en employant du sulfate de soude sec ou du carbonate de potasse en quantité suffisante pour précipiter ce métal à l'état de sulfate ou de carbonate insoluble.

La précipitation par l'acétate basique de plomb est applicable au cas d'une liqueur contenant de l'albumine coagulable. Mais si le liquide contenait de l'ammoniaque, le précipité plombique entraînerait une notable quantité de sucre. Aussi vaut-il mieux recourir à la coagulation par la chaleur après sursaturation par l'acide acétique et addition de sulfate de soude.

Quand l'albumine est en petite quantité par rap-

port au sucre, la réduction de l'oxyde de cuivre s'effectue comme à l'ordinaire.

360. 5° **Par la réduction de l'oxyde de bismuth à l'état métallique.** — L'action réductrice de la glycose se manifeste aussi à un haut degré vis-à-vis de l'oxyde de bismuth en présence d'un alcali. Voici comment il faut se servir de cette propriété pour reconnaître la glycose :

A 5 grammes d'urine sucrée ou supposée telle, ajoutez à peu près 5 centigrammes de sous-azotate de bismuth, puis 5 à 10 gouttes d'une solution concentrée de soude ou de potasse caustique ; faites bouillir ce mélange dans un tube de verre pendant plusieurs minutes. S'il y a du sucre, l'oxyde de bismuth précipité par l'alcali se réduira peu à peu à l'état de *bismuth métallique, noir, pulvérulent* (Bottger). Cette réduction n'aura pas lieu si le sucre fait défaut.

Si la liqueur est très-sucrée, l'alcali en excès fera passer le sucre non détruit au jaune, au brun, et, quand la liqueur sera refroidie et reposée, un liquide jaunâtre surnagera le dépôt de bismuth d'un noir absolu, quelquefois miroitant sur les parois du tube.

Employez d'autant moins de sel de bismuth dans cette recherche qu'il y a moins de sucre. Constatez une fois pour toutes que l'alcali dont vous faites usage ne contient pas de sulfures qui produiraient immédiatement à froid une coloration brune ou noire (sulfure de bismuth), suivant la quantité. Enfin, n'opérez jamais qu'avec une urine dépouillée d'albumine (360), parce que les matières albuminoïdes, cédant leur soufre à l'alcali caustique, produiraient bientôt la coloration noire, même en l'absence du sucre (20).

La réaction se produit également, mais beaucoup plus lentement, quand on remplace l'alcali caustique par une solution de carbonate de soude cristallisé saturée à froid.

361. **Du chloroforme dans l'urine.** — On prétend avoir constaté la présence du sucre dans l'urine des individus soumis aux inhalations chloroformiques, ce qui ne

n'est jamais arrivé. Si des traces de chloroforme passaient dans l'urine, elles produiraient la réduction du sel de cuivre. Il faudrait que la réaction fût faite à froid en vase clos. Mais, comme l'acide urique, ses sels et diverses autres matières produisent la réduction de la liqueur de Fehling dans les mêmes conditions, cette expérience ne serait pas décisive. Si l'on avait fait bouillir l'urine avant de la mettre au contact de la liqueur, comme on aurait volatilisé le chloroforme, il est bien évident que l'essai fait avec la liqueur bleue sur l'urine bouillie et complétement refroidie devrait donner un résultat négatif. La distillation de l'urine chargée de chloroforme donne un produit qui réduit facilement à froid la liqueur bleue. L'extraction directe du sucre et l'essai au polarimètre lèveront d'ailleurs tous les doutes.

On constate encore la présence du chloroforme par le procédé suivant : l'urine est mise dans un flacon à deux tubulures; par l'une d'elles, on fait arriver un courant d'air qui barbotte dans le liquide légèrement échauffé, et s'échappe par un tube recourbé engagé dans l'autre tubulure. L'air chargé de vapeur de chloroforme traverse un petit tube de porcelaine chauffé au rouge, puis un tube de Liebig contenant une solution d'azotate d'argent.

Cette solution se trouble et donne un dépôt de chlorure d'argent insoluble, par suite de la décomposition de la vapeur de chloroforme et de la production du chlore et de l'acide chlorhydrique libres. Tout composé chloré volatil donnerait le même résultat.

362. **Acide uro-chloralique.** — L'urine des personnes soumises à l'usage de l'hydrate de chloral dévie à gauche le plan du rayon de la lumière polarisée, et la déviation est d'autant plus appréciable que la dose de chloral a été plus forte. Elle réduit la liqueur de Fehling.

Agitée avec l'éther alcoolisé après une addition suffisante d'acide sulfurique, l'urine cède à l'éther une matière douée d'un fort pouvoir rotatoire à gauche. L'extrait éthéré neutralisé par la potasse est repris par l'alcool à 90°. Au liquide

filtré, on ajoute de l'éther jusqu'à cessation de précipité. Celui-ci se dissout dans l'eau ; décoloré par le noir animal, il laisse à l'évaporation une masse cristalline, qui est le sel potassique de l'acide uro-chloralique, à peu près insoluble dans l'alcool absolu. Une solution au centième de ce sel, examinée dans un tube de 20 centimètres du saccharimètre Soleil, tourne de 5° à gauche, ce qui correspond sensiblement à $(\alpha) = - 60°$. Les urines obtenues avec une dose de 4 à 5 grammes de chloral donnent directement une déviation de 5°.

L'acide uro-chloralique est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et à peu près insoluble dans l'éther pur. Il rougit énergiquement le papier de tournesol, décompose les carbonates et n'est point déplacé par l'acide acétique. A l'ébullition, il réduit les solutions alcalines de cuivre et de bismuth et les sels d'argent. Il dévie à gauche le plan du rayon de la lumière polarisée. On a préparé ses sels de potassium, de sodium et de cuivre à l'état cristallisé. Sa formule $= C^7H^{12}Cl^2O^6$ (MUSCULUS et DE MERING, *Bull. de la Soc. chimique de Paris*, 1875, t. XXIII, p. 487).

363. DOSAGE DE LA GLYCOSE DANS L'URINE. — On apprécie la richesse en sucre de l'urine par divers procédés ; les plus usités sont :

1° La fermentation ; 2° la liqueur de Fehling ; 3° le polarimètre ou saccharimètre.

La fermentation du sucre ne donne que des résultats imparfaits généralement, tandis que le titrage à l'aide de la liqueur de Fehling et du saccharimètre permet une très-grande précision.

364. *Dosage par la fermentation.* — La glycose fermente au contact de la levûre de bière, et donne de l'acide carbonique et de l'alcool.

Si vous remplissez de mercure une éprouvette de verre,

et que vous y fassiez passer successivement une urine sucrée, puis de la levûre de bière pressée et lavée, vous verrez bientôt un gaz occuper la partie supérieure, et si vous avez eu le soin d'opérer à une température de 30° environ, au bout de deux jours la décomposition du sucre sera complète, il ne se dégagera plus de gaz. Vous pourrez alors mesurer son volume, et tenant compte du gaz dissous dans le liquide, vous connaîtrez approximativement la quantité de glycose.

Ce mode de dosage est difficile à pratiquer : il exige une cuve à mercure, des corrections nombreuses de température et de pression; rarement d'ailleurs la fermentation est absolument complète; aussi, malgré tous les soins possibles, les résultats ne sont-ils pas exacts.

Au lieu de doser l'acide carbonique en volume, on peut le recueillir dans l'eau de baryte, ou dans un mélange convenablement préparé de chlorure de baryum et d'ammoniaque, et apprecier son poids par le poids du carbonate de baryte.

Chaque équivalent de glycose donne 2 équivalents d'alcool et 4 équivalents d'acide carbonique, d'où 100 parties en poids d'acide carbonique correspondent à 204,54 parties de glycose.

Quand la fermentation est terminée, le liquide s'éclaircit : si vous le soumettez à la distillation, vous en retirerez un liquide alcoolique, inflammable s'il est assez concentré, moins dense que l'eau, et verdissant un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

La levûre de bière, même bien lavée, et en l'absence d'une solution sucrée, donne un dégagement d'acide carbonique. Pour en tenir compte, on met dans un appareil semblable à celui dont on s'est servi précédemment le même poids de levûre de bière, et un volume d'eau égal à celui du volume de liqueur sucrée mise en fermentation : s'il se dégage de l'acide carbonique, on le dose, et on déduit son poids du poids de l'acide carbonique obtenu avec la liqueur sucrée.

Cette méthode de dosage est fort inférieure aux deux suivantes, lesquelles n'exigent que quelques minutes et donnent des résultats d'une grande exactitude : aussi sont-elles presque exclusivement mises en pratique.

365. **Dosage du sucre par la liqueur de Fehling**. — Ce procédé assez facile à pratiquer est exact, c'est donc exclusivement à lui qu'il faut recourir en l'absence d'un saccharimètre.

20 centimètres cubes de la liqueur de Fehling (p. 34) sont complètement décolorés à la température de l'ébullition par 1 décigramme de glycose. Pour connaître la richesse en sucre d'une liqueur, de l'urine diabétique, par exemple, on détermine quel est le volume de cette urine qui décolore 20 centimètres cubes de liqueur de Fehling, ou, ce qui revient au même, quel est le volume d'urine qui contient 1 décigramme de glycose.

Titrage de la liqueur de Fehling. — Avant de faire servir la liqueur de Fehling (p. 34) au dosage de la glycose de l'urine, assurez-vous d'abord de sa bonne préparation. Pour cela, desséchez de la glycose pure à une température de 100°, pesez-en 1 gramme que vous dissoudrez dans de l'eau distillée, de façon à obtenir 200 centimètres cubes ; 20 grammes de cette liqueur contiennent 1 décigramme de glycose, et doivent par conséquent décolorer exactement 20 centimètres cubes de liqueur bleue. Cela fait, remplissez jusqu'au zéro la burette graduée en dixièmes de centimètres cubes (*fig.* 56

et 57) avec cette solution sucrée. D'autre part, versez au moyen d'une pipette (*fig.* 58) 20 centimètres cubes de liqueur de Fehling dans un matras de verre

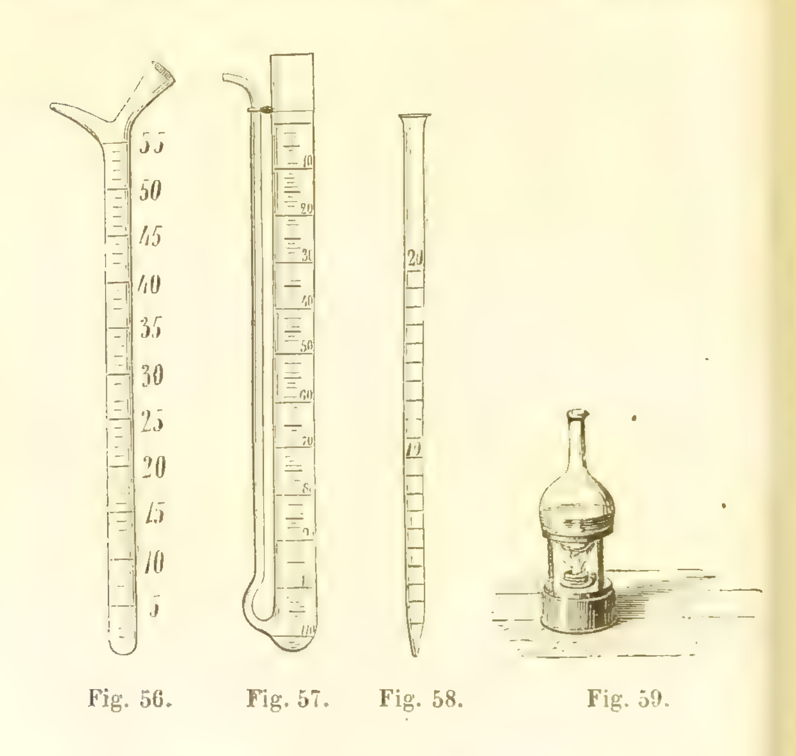


Fig. 56. Fig. 57. Fig. 58. Fig. 59.

(*fig.* 59) pouvant contenir 150 grammes de liquide au moins, étendez cette liqueur avec de l'eau distillée au volume de 100 centimètres cubes environ. Chauffez le matras à l'aide d'une lampe à alcool, jusqu'à ce que le liquide entre en ébullition, puis versez *goutte à goutte* la liqueur sucrée de la burette (*fig.* 19 ou 20) dans le liquide bleu ; il se fait un trouble, l'oxyde réduit rend la liqueur violacée ; à mesure que le liquide sucré arrive dans la liqueur

bleue, celle-ci se décolore de plus en plus. Pour faciliter la précipitation de l'oxyde de cuivre, et rendre sa déshydratation plus rapide, ajoutez à la liqueur bleue quelques grammes d'une solution concentrée de soude caustique, qui augmente la densité de la liqueur. Sur la fin de l'opération, ne versez plus que par goutte, en laissant reposer la liqueur pendant quelques secondes après chaque addition pour voir si la décoloration est complète. La liqueur a-t-elle conservé une teinte bleue, chauffez-la de nouveau, et recommencez à verser de la liqueur sucrée. Pour mieux saisir l'instant précis de la décoloration, placez au-dessous du matras une feuille de papier blanc qui rendra les dernières traces de liqueur bleue plus sensibles à l'œil, ou bien examinez la lumière directe d'une fenêtre transmise à travers la masse liquide. Avec un peu d'habitude, vous décolorerez exactement la liqueur; mais si vous avez dépassé la quantité de solution sucrée nécessaire à la décoloration exacte, la liqueur qui surnage l'oxyde réduit a pris une teinte jaune due à l'action de l'alcali sur le sucre en excès. Dans ce cas, il faudra recommencer l'essai.

Si l'essai est exact, autrement dit si vous avez versé dans la liqueur bleue le volume de solution sucrée rigoureusement nécessaire à la précipitation de tout l'oxyde de cuivre, la liqueur décolorée, *filtrée bouillante*, satisfera aux conditions suivantes : 1° elle ne donnera pas de précipité rouge d'oxyde

cuivreux, si on la chauffe avec quelques gouttes de liqueur sucrée ; 2° elle ne donnera pas de précipité rouge d'oxyde cuivreux, si on la chauffe avec quelques gouttes de liqueur de Fehling. Dans le premier cas, vous aurez la preuve qu'il ne reste pas d'oxyde de cuivre réductible en solution, et, dans le second, vous prouverez qu'il n'a pas été versé un excès de la solution sucrée.

Si la liqueur de Fehling et la liqueur sucrée ont été bien préparées, 20 centimètres cubes de liqueur sucrée ou 200 divisions de la burette auront décoloré les 20 centimètres cubes de liqueur bleue. Mais s'il a fallu, par exemple, 224 divisions de la burette de liqueur sucrée pour décolorer ces 20 centimètres cubes de liqueur bleue, c'est que cette quantité de liqueur bleue correspond à $0^{gr},112$. Vous chercherez donc, dans vos expériences futures sur l'urine, quel est le volume d'urine sucrée capable de décolorer ces 20 centimètres cubes de liqueur de Fehling, sachant que ce volume correspond à $0^{gr},112$ de glycose. Vous pourriez aussi ramener la liqueur de Fehling à son titre normal en l'étendant d'eau distillée de manière à en amener 100 volumes à 112 volumes. — Si la liqueur était un peu trop faible, il serait facile de la concentrer suffisamment par l'évaporation, mais c'est une opération inutile, puisqu'il suffit d'en déterminer le titre.

366. **Dosage du sucre dans l'urine**. — Le

titre de la liqueur de Fehling étant exactement connu, il s'agit maintenant de doser le sucre contenu dans un volume d'urine déterminé. L'urine étant préalablement rendue limpide par la filtration, versez-en 10 centimètres cubes dans une éprouvette graduée, et portez ce volume à 100 ou à 200 centimètres cubes avec de l'eau distillée, suivant la quantité de sucre qu'elle contient. Autant que vous pourrez, opérez sur une longue colonne de liquide, afin d'arriver à un titrage plus parfait ; dans ce but, faites que la liqueur ne contienne pas plus de 1 p. 100 de sucre. Si une urine contenait 105 grammes de sucre par litre, soit $10^{gr},5$ p. 100, en ajoutant à ce liquide 19 fois son volume d'eau, vous auriez un liquide à 1/20 qui contiendrait 1/2 p. 100 environ de glycose, ce qui rendrait l'appréciation très-exacte. — Si l'urine contient moins de 1 p. 100 de sucre, il est inutile de l'étendre d'eau.

L'urine convenablement étendue d'eau, remplissez-en la burette divisée en dixièmes de centimètre cube. D'autre part, faites tomber dans le matras de verre (*fig.* 59) 20 centimètres cubes de liqueur de Fehling, ajoutez-y quelques centimètres cubes de solution concentrée de soude caustique, puis 80 à 100 grammes d'eau distillée, chauffez le matras sur la lampe à alcool jusqu'à l'ébullition, et versez, par centimètre cube d'abord, puis goutte à goutte, le contenu de la burette d'urine. Opérez en un mot comme il a

été dit pour le titrage de la liqueur de Fehling avec une solution sucrée d'un titre bien déterminé. Redoublez d'attention sur la fin de l'opération, et maintenez toujours l'ébullition pendant quelques secondes avant d'ajouter de nouvelles gouttes d'urine, pour ne pas verser un excès de liquide sucré. N'interrompez jamais cette opération au delà des quelques secondes nécessaires à la précipitation de l'oxyde cuivreux ; sans quoi, le liquide absorbant rapidement l'oxygène de l'air, l'oxyde cuivreux (Cu^2O) repasse à l'état d'oxyde cuivrique (CuO) qui se redissout et colore la liqueur en bleu.

367. *Exemple.* — Supposons que le volume d'urine diluée nécessaire à la décoloration de 20 centimètres cubes de liqueur bleue soit de 94 divisions de la burette, soit $9^{cc},4$, c'est qu'il y a dans ces 94 divisions un décigramme de sucre, par conséquent, il y aura dans un litre

$$\frac{0^{gr},1 \times 1000}{9,4} = 10^{gr},638.$$

Mais, si le liquide sur lequel on a opéré a été étendu d'eau de manière à ne contenir que 1/10 de son volume d'urine, c'est dix fois cette quantité, c'est-à dire $106^{gr},38$ de sucre par litre.

Autre exemple. — Les 20 centimètres cubes de liqueur de Fehling correspondent à $0^{gr},092$ de glycose, et il a fallu 72 divisions de la burette pour décolorer ces 20 centimètres cubes de liqueur bleue ; la liqueur essayée contient donc

$$\frac{0^{gr},092 \times 1000}{7,2} = 12^{gr},77.$$

et si la liqueur de la burette a été étendue d'eau de manière que son volume ait été porté de 1 à 5, il faudra mul-

tiplier 12gr,77 par 5 pour avoir le titre réel de l'urine, soit 63gr,85 par litre.

368. Quelle que soit la quantité de sucre à laquelle correspondent les 20 centimètres cubes de liqueur bleue, il faut donc multiplier ce chiffre par le rapport de 1000 (nombre de centimètres cubes d'un litre) au nombre de centimètres cubes de liqueur de la burette, puis multiplier le produit par le chiffre qui exprime le rapport du volume du liquide essayé à son volume primitif.

369. Dans la plupart des cas, on opère sur 10 centimètres cubes de liqueur de Fehling, c'est-à-dire sur un volume de liqueur bleue correspondant à 5 centigrammes de glycose. Les résultats sont les mêmes, et l'opération plus rapide puisqu'on chauffe un moindre volume de liquide. Une grande habitude de cette opération donne des résultats très-rigoureux.

370. **Recherche du sucre dans un liquide très-albumineux.** — L'albumine gêne la recherche du sucre au moyen de la liqueur de Fehling et du saccharimètre : à plus forte raison, quand le liquide est très-chargé d'albumine, les procédés ordinaires ne sont plus applicables. Supposons qu'il s'agisse de rechercher du sucre dans le sang ; dans ce but, ajoutez à ce liquide quatre fois son volume d'alcool concentré et froid, exprimez la masse dans un linge, filtrez le liquide et évaporez-le en consistance demi-sirupeuse. Reprenez cet extrait par l'alcool, filtrez, concentrez de nouveau et re-

cherchez le sucre dans ce dernier liquide. Ce mode de recherche s'applique aussi à l'inosite.

L'emploi du sous-azotate de bismuth (361) doit être proscrit dans la recherche du sucre dans les solutions albumineuses, parce qu'il se forme du sulfure de potassium avec le soufre de ces matières et conséquemment du sulfure de bismuth qui est noir et induirait en erreur.

371. **Dosage de l'albumine et du sucre d'une même urine, par la liqueur de Fehling.** — On rencontre des urines à la fois sucrées et albumineuses. Si la quantité de liquide dont on dispose n'est pas considérable, on peut doser l'albumine et le sucre sans changer de liquide. On prend, par exemple, 100 grammes d'urine filtrée, on les chauffe dans une capsule de porcelaine, on ajoute au liquide bouillant quelques gouttes d'acide acétique, on recueille l'albumine coagulée sur un filtre, on laisse écouler complétement le liquide, et on le pèse. Cela fait, on lave le précipité albumineux avec de l'eau distillée ayant déjà servi à rincer la capsule, et l'on complète le poids primitif de 100 grammes avec les eaux de lavage. Après quoi, on dose le sucre de l'urine privée d'albumine en opérant comme à l'ordinaire, à l'aide de la liqueur de Fehling. Bien que le liquide ainsi privé d'albumine coagulable retienne quelques substances albumineuses (335 et suiv.), il n'en est pas moins propre à la recherche du sucre.

372. **Du sucre de canne dans l'urine.** — Si, dans le but de tromper le médecin qui l'observe, un malade se présentait comme diabétique, et eût additionné son urine d'une certaine quantité de miel ou de glycose, il n'y aurait aucun moyen de reconnaître la fraude. Mais il arrivera presque toujours que le malade ignorant aura sucré son urine avec du sucre de canne. Ce dernier sucre parfaitement pur est sans action sur la liqueur de Fehling, mais sa solution dans l'urine s'altère et finit par agir sensiblement comme agent réducteur. Ce caractère ne serait donc pas absolu. Il vaut mieux essayer l'urine au saccharimètre, constater la déviation à droite, puis, cela fait, ajouter à cette urine 1/10 de son volume d'acide chlorhydrique pur, chauffer graduellement le mélange à 68°, et l'essayer de nouveau dans un tube de verre de 22 centimètres de longueur. Si l'on a affaire à du sucre de canne, au lieu d'une déviation à droite, c'est une déviation à gauche que l'on observera, parce que le sucre de canne est seul *interverti* par les acides.

La fermentation par la levûre de bière est bien plus lente à produire avec le sucre de canne qu'avec la glycose.

Le prétendu malade mis en demeure d'uriner devant témoin émettra une urine non sucrée, c'est ce qu'il faut toujours faire en cas de suspicion de fraude.

373. **Dosage de la glycose dans les urines diabétiques, au moyen du saccharimètre Soleil.** — L'urine est rarement assez peu colorée pour qu'une simple filtration la rende apte à être examinée au saccharimètre (*fig.* 6 et 7). Le plus généralement, il faut la décolorer pour pratiquer cet essai ; voici comment : prenez un petit matras de verre (*fig.* 17) qui porte sur son col deux traits gravés, l'un indiquant une capacité de 50 centimètres cubes, l'autre celle de 55 centimètres cubes, c'est-à-

dire deux volumes dont l'un est plus grand que l'autre de 1/10. Versez de l'urine jusqu'au trait 50 centimètres cubes; ajoutez du sous-acétate de plomb jusqu'au trait 55 centimètres cubes; agitez bien et jetez le tout sur un filtre de papier. Si la liqueur ne passe pas parfaitement limpide, reversez sur le filtre les premières portions écoulées; le liquide ainsi obtenu est ordinairement assez décoloré pour que l'on puisse l'examiner directement. Pour cela, remplissez un tube de 20 centimètres avec ce liquide, fermez-le avec la glace et l'écrou à vis, placez-le en D (*fig.* 6) entre les deux parties du saccharimètre, et observez le changement produit dans la coloration des deux moitiés du disque. S'il ne se produit aucun changement de coloration, c'est que le liquide essayé ne contient pas de sucre; s'il y a un changement de coloration, tournez le bouton F jusqu'au rétablissement de l'égalité de teintes. A l'aide du prisme producteur de teintes sensibles vous saisirez exactement le point où cette égalité de teintes est rigoureuse. Notez le nombre de degrés, et au moyen d'une loupe et d'un vernier les fractions de degrés, multipliez ce nombre par 2,256 pour avoir le poids du sucre, puisque chaque degré du saccharimètre correspond à 2^{gr}, 256 de glycose séchée à 100°. Ajoutez au produit un dixième de sa valeur pour compenser la dilution de 1/10 qui résulte de l'addition du sous-acétat6 de plomb.

Si vous disposez d'un tube de 22 centimètres de

longueur, employez ce tube pour faire l'observation, il n'y aura aucune correction à faire au produit, à cause de la plus grande longueur du tube.

374. Dans quelques cas, l'addition de 1/10 de sous-acétate de plomb ne suffit pas pour produire une décoloration suffisante de l'urine. Complétez alors l'action du sel basique de plomb par celle du noir animal bien sec en grains et lavé. Le liquide filtré après l'addition de l'acétate de plomb est mis à digérer à une douce chaleur dans un tube fermé avec du noir en grains ; agitez le mélange de temps en temps ; au bout d'une à deux heures la décoloration sera satisfaisante, le liquide de nouveau filtré et sensiblement incolore pourra être soumis à l'observation saccharimétrique.

375. Certaines urines, ordinairement riches en sels minéraux (chlorures et sulfates), additionnées de 1/10 de leur volume d'acétate basique de plomb, puis filtrées immédiatement après, donnent un liquide incolore qui se trouble peu à peu et qui n'est définitivement éclairci par une nouvelle filtration qu'autant qu'on l'a vivement agité puis laissé en repos pendant plusieurs heures. Ce dépôt plombique est surtout constitué par du chlorure de plomb. Cet inconvénient peut être aisément évité en versant dans une éprouvette graduée 100 volumes de l'urine plombifère, et y ajoutant peu à peu du carbonate de soude *sec* en poudre de façon à avoir 101 volumes de liquide. On agite, on filtre et l'on tient compte du changement de volume.

376. Quand l'*urine est albumineuse*, et que l'on dispose d'une faible quantité de liquide, on dose

l'albumine en se conformant à ce qui a été dit précédemment (339), et le liquide filtré, ramené à son volume primitif en utilisant les eaux de lavage du précipité albumineux, est traité par 1/10 de son volume d'acétate basique de plomb, comme si l'urine n'avait jamais contenu d'albumine ; on filtre et l'on procède à l'examen au saccharimètre.

Si l'on n'avait pas à tenir compte de la quantité d'albumine, je n'en conseille pas moins de coaguler l'albumine avant d'ajouter l'acétate basique de plomb, surtout si la quantité d'albumine est un peu élevée. Dans ce but, prenez un matras de verre (*fig.* 17), versez-y 50 centimètres cubes d'urine, ajoutez 1 à 3 gouttes d'acide acétique concentré, suivant que l'urine sera peu ou très chargée d'albumine, placez ce matras dans un bain d'eau bouillante jusqu'à ce que l'albumine soit totalement coagulée, laissez alors refroidir le liquide, sans séparer le précipité, et ajoutez de l'acétate basique de plomb jusqu'au niveau 55 centimètres cubes, filtrez et examinez la liqueur incolore et limpide au saccharimètre, en procédant comme à l'ordinaire.

Si l'on ne coagule pas l'albumine avant l'addition du sel plombique, on s'expose, surtout si la proportion de l'albumine est un peu considérable, à laisser en dissolution une quantité assez grande d'albumine pour exercer une notable influence. L'albumine dévie à gauche le plan du rayon de la lumière polarisée, c'est-à-dire en sens contraire de la glycose ;

on trouverait moins de glycose qu'il n'y en aurait en réalité.

INOSITE, $C^{12}H^{12}O^{12} + 4\ HO$.

377. On a trouvé ce sucre dans le suc des muscles, des reins, de la rate, du poumon, du foie, du cerveau, dans le contenu des poches d'échinocoques du foie, et surtout dans quelques urines de diabétiques et d'albuminuriques.

L'inosite a une saveur sucrée, elle cristallise confusément, mais, dissoute dans l'alcool étendu et bouillant, elle donne des cristaux bien définis par le refroidissement ; ces cristaux appartiennent au système du prisme oblique à base rhomboïdale. L'inosite se dissout bien dans l'eau, elle est insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther ; elle perd son eau de cristallisation à 100°, fond au-dessus de 210° et, si la fusion n'a pas été de longue durée, elle se solidifie en une masse aiguillée. Elle ne subit pas la fermentation alcoolique, mais bien la fermentation lactique et butyrique.

378. **Caractères particuliers.** — *a*. Si l'on chauffe sur une lamelle de platine une solution d'inosite avec quelques gouttes d'acide azotique jusqu'à siccité parfaite, puis que l'on humecte le résidu avec une solution de chlorure de calcium et un peu d'ammoniaque, en desséchant de nouveau, le résidu se colore en rose vif. Cette réaction est très-sensible si l'inosite est à peu près pure.

b. Toute solution concentrée d'inosite que l'on additionne d'une goutte d'azotate de bioxyde de mercure aussi neutre que possible donne un précipité jaune. Si le précipité jaune est étalé sur les parois de la capsule de porcelaine, et qu'on élève graduellement la température, il rougit peu à peu; cette coloration rouge disparaît pendant le refroidissement pour reparaître dès que l'on recommence à chauffer. Il faut éviter un excès de réactif, et n'opérer jamais que sur un liquide débarrassé d'albumine pour ne pas compliquer la réaction par la couleur rouge que prend l'albumine dans ces circonstances.

c. L'inosite n'est pas précipitée de ses solutions par l'acétate neutre de plomb, tandis que le sous-acétate, à l'aide de la chaleur surtout, l'entraîne en combinaison sous la forme d'un empois épais.

d. L'inosite ne réduit pas la liqueur de Fehling.

379. *Extraction*. — Pour isoler l'inosite de ses dissolutions, versez dans la liqueur de l'acétate neutre de plomb qui la débarrassera de l'albumine, des phosphates, etc., filtrez la liqueur, concentrez-la sous un petit volume et versez-y du sous-acétate de plomb tant qu'il se produira un précipité. Au bout de douze heures lavez ce précipité, délayez-le dans l'eau distillée, faites-le traverser par un courant d'hydrogène sulfuré, filtrez, concentrez la liqueur qui contient l'inosite en consistance sirupeuse et précipitez-la en l'additionnant de 3 à 4 fois son vo-

lume d'alcool concentré bouillant. Si le précipité produit par l'alcool est glutineux et adhère au vase, contentez-vous de décanter l'alcool ; mais si ce précipité est simplement floconneux, filtrez-le bouillant dans un entonnoir chauffé, et laissez refroidir le liquide. Au bout d'un jour, il se déposera des cristaux d'inosite, que vous laverez à l'alcool froid. Pour les purifier, dissolvez ces cristaux dans 3 ou 4 fois leur poids d'eau bouillante, filtrez, ajoutez de l'alcool concentré pour obtenir de l'inosite cristallisée pendant le refroidissement. Si la liqueur alcoolique ne déposait pas d'inosite cristallisée, additionnez-la d'éther jusqu'à ce qu'elle se trouble, et laissez le mélange cristalliser pendant un ou deux jours. Ce procédé est applicable à l'urine, aux sucs des muscles et des glandes.

SUBSTANCES MINÉRALES.

380. Il n'existe aucun solide, aucun liquide de notre organisme qui ne contienne une proportion plus ou moins considérable de sels minéraux. Les os renferment environ les 2/3 de leur poids de matières minérales, composées de phosphate de chaux mélangé à une bien moindre proportion de phosphate de magnésie, de carbonate de chaux et à des traces de fluor. Le chlorure de sodium prédomine dans presque tous les liquides naturels ou accidentels de l'organisme (sang, urine, kystes séreux).

La potasse, la soude, la chaux et la magnésie sont les principales bases ; on trouve également une petite quantité d'oxyde de fer. Ces bases sont combinées aux acides minéraux phosphorique, sulfhydrique, chlorhydrique, aux acides organiques carbonique, oxalique, hippurique, urique, etc. On ne rencontre jamais que des traces d'acide silicique (dans les cheveux, les plumes, l'urine), on en trouve davantage dans les excréments.

La plus grande partie de la silice des excréments a pour origine le sable qui adhère à la plupart de nos aliments végétaux ; le microscope fait souvent reconnaître la provenance de ces matières, qu'il faut bien se garder de confondre avec celles qui sont une partie constitutive des tissus vivants.

381. Ces diverses substances minérales proviennent de nos aliments, mais quelques-unes d'entre elles ont subi des transformations dues à la digestion : c'est ainsi que le soufre des matières albuminoïdes est éliminé en grande partie à l'état de sulfates, que les divers acides organiques sont ramenés à l'état d'acide carbonique, d'acide oxalique, d'acide hippurique, etc...

Les sels du sang, de l'urine, des liquides séreux accidentels ou naturels ont entre eux la plus grande ressemblance ; ils ne diffèrent guère que par les proportions de leurs éléments.

382. Au nombre des éléments minéraux que l'on peut rencontrer dans nos tissus, il faut compter un

certain nombre de médicaments que l'on recherche plus particulièrement dans l'urine (arsenic, antimoine, iodure de potassium...).

383. **Marche à suivre pour arriver à la détermination des acides et des bases qui se présentent le plus souvent.** — Que les bases ou les acides que l'on recherche soient libres ou combinés, la marche à suivre est la même. Si le mélange n'a pas été calciné, et qu'il noircisse quand on le chauffe au rouge, il contient des matières organiques. Tous les acides organiques, moins l'acide oxalique, produisent ce phénomène.

384. Acides minéraux. — *a.* Une prise d'essai est recouverte avec de l'eau distillée, puis additionnée d'acide chlorhydrique étendu, il y a effervescence :

1° Le gaz est inodore, il précipite l'eau de chaux employée en excès, ce gaz c'est l'*acide carbonique* : on avait donc opéré sur un carbonate ;

2° Le gaz exhale l'odeur d'œufs pourris ; recueilli dans un tube contenant une solution d'acétate de plomb, il donne un précipité noir. Ce gaz est l'*acide sulfhydrique* ; on avait opéré sur un sulfure, provenant, le plus souvent, dans les analyses médicales, de la réduction des sulfates par le charbon des matières organiques à une haute température.

b. La solution chlorhydrique obtenue en *a* est additionnée de chlorure de baryum, puis d'ammoniaque pure.

Il se fait un précipité. Ce précipité se dissout en entier ou en partie dans l'acide acétique, et cette solution acétique, rendue limpide par filtration, additionnée d'une solution de sulfate de magnésie dans l'ammoniaque donne un précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien qui décèle la présence de l'*acide phosphorique*.

La partie non soluble dans l'acide acétique peut contenir de l'*acide oxalique*, si le mélange sur lequel on opère n'a pas été chauffé au rouge, et, dans ce cas, l'acide chlorhy-

drique dissoudrait l'oxalate, que l'on pourrait précipiter de nouveau en saturant la liqueur chlorhydrique par de l'ammoniaque. Ce précipité donnerait un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone si on le chauffait avec de l'acide sulfurique concentré.

Si ce précipité non soluble dans l'acide acétique n'était pas totalement redissous par l'acide chlorhydrique, c'est qu'il contiendrait du sulfate de baryte qui indiquerait la présence de l'*acide sulfurique* dans le mélange primitif, soit libre, soit combiné.

c. La cendre brute traitée par l'eau donne une liqueur qui précipite en blanc par l'azotate d'argent, et le précipité ne se redissout pas dans l'acide azotique pur. Ce précipité indique la présence d'*un chlorure*, par conséquent celle du *chlore* ou *de l'acide chlorhydrique*. Mais un iodure ou un bromure donnerait aussi un précipité à peu près insoluble dans l'acide azotique étendu.

Si le précipité est blanc, brunit à la lumière, et se dissout rapidement dans l'ammoniaque, c'est qu'il est dû au *chlore* ou à l'*acide chlorhydrique*.

Le précipité de *bromure* d'argent est blanc, peu soluble dans l'ammoniaque, insoluble dans l'acide azotique à froid ; le chlore en isole le brome, et si l'on agite la liqueur avec de l'éther, ce dissolvant enlève le brome mis en liberté et vient former une couche safranée à la surface du liquide. Il faut éviter un excès de chlore, et opérer sur un liquide acide. On peut remplacer l'éther par du chloroforme ou par du sulfure de carbone. Les solutions de brome dans ces liquides sont décolorées par la potasse caustique qui fait passer le brome à l'état de bromure et de bromate.

Le précipité d'*iodure* d'argent est jaune, et encore moins soluble dans l'ammoniaque que le bromure. Mis au contact de l'acide azotique nitreux, de l'iode est mis en liberté. Il vaut mieux délayer le précipité dans de l'eau contenant de l'empois d'amidon, et verser goutte à goutte dans la liqueur de l'acide azotique nitreux, ou mieux une dissolution d'acide hypoazotique dans l'acide sulfurique. On peut remplacer ces réactifs par de l'eau chlorée ou par la liqueur

de Labarraque en ayant soin d'opérer à froid sur un liquide acide, et de ne pas employer un excès de réactif. L'iode mis en liberté produit de l'iodure d'amidon d'un beau bleu; une trace d'iode donne encore une coloration rougeâtre. — L'iode mis en liberté par les agents précédents peut être dissous par le chloroforme ou le sulfure de carbone; une simple agitation du liquide avec le chloroforme colore celui-ci en violet.

Si l'on avait un *cyanure* dans le mélange, le précipité produit par l'azotate d'argent serait à peine soluble dans l'ammoniaque, et insoluble dans l'acide azotique étendu. Le cyanure d'argent traité par le sulfhydrate d'ammoniaque en excès donne du sulfure d'argent, et une liqueur qui contient du sulfocyanhydrate d'ammoniaque. En évaporant cette liqueur, de manière à chasser l'excès de sulfhydrate d'ammoniaque, on n'a plus que le sulfocyanhydrate d'ammoniaque; la solution de ce sel, acidulée par l'acide chlorhydrique, donne dans une solution de perchlorure de fer une belle coloration rouge-sang (sulfocyanure de fer).

Acide *borique* (136).

Acide *silicique* (435).

385. *Acide azotique. Azotates.* — L'acide azotique libre ne se présente que dans les cas d'empoisonnement; pour le rechercher, il faut suivre les indications des traités de toxicologie. Quelquefois on a besoin de constater la présence d'un azotate ; mélangé avec une matière organique desséchée ou du charbon, puis chauffé au rouge, un azotate donne lieu à une déflagration vive ; un mélange d'azotate alcalin et de charbon chauffé au rouge laisse du carbonate alcalin, caractérisé par l'effervescence du résidu au contact des acides minéraux et l'alcalinité de ce résidu. — Si l'on ajoute une petite quantité d'azotate à une solution de proto-sulfate de fer fortement acidulée par l'acide sulfurique pur, le mélange prend une teinte rosée ou rouge et le protosel de fer passe en tout ou en partie à l'état de persel. — Si l'on ajoute goutte à goutte un liquide contenant en dissolution ou en suspension un azotate dans un mélange

d'une solution faible de sulfate d'aniline (Voir *Réactifs*) et de deux ou trois volumes d'acide sulfurique pur, il se manifeste peu à peu une belle coloration rouge caractéristique.

386. Bases. — Le mélange salin est dissous dans l'acide chlorhydrique étendu :

1° La liqueur donne un précipité noir ou brun quand on la fait traverser par un courant d'hydrogène sulfuré si elle contient un ou plusieurs des métaux suivants : *plomb*, *mercure*, *bismuth*, *étain*, *cuivre*. L'argent, s'il y en avait, a été précipité à l'état de chlorure, et est resté sur le filtre. La séparation de ces sulfures ne peut être examinée ici, puisque ces métaux sont étrangers à l'organisme. Les traités d'analyse chimique minérale et de toxicologie s'en occupent tout spécialement.

2° La solution chlorhydrique ne donne pas de précipité, mais si on la neutralise par l'ammoniaque, le sulfhydrate d'ammoniaque y produit un précipité noir s'il y a du *fer*, et rose s'il y a du *manganèse*. L'*aluminium*, le *zinc*, le *chrôme*, le *cobalt* et le *nickel* donnent également un précipité blanc pour les deux premiers, vert pour le second, et noir pour les deux derniers.

La solution chlorhydrique, additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque, saturée par l'ammoniaque, puis additionnée d'oxalate d'ammoniaque, donne un précipité d'oxalate de *chaux*, insoluble dans l'acide acétique (qui dissoudrait le phosphate de chaux), et soluble dans l'acide chlorhydrique et les autres acides minéraux.

La liqueur dont on a séparé la chaux par l'oxalate d'ammoniaque en présence d'une grande quantité de chlorhydrate d'ammoniaque, peut contenir de la *magnésie*. Pour s'en assurer, on verse dans cette liqueur filtrée du phosphate de soude ammoniacal qui donne un précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien, lequel augmente pendant un jour et plus.

La solution des cendres dans l'eau précipite en jaune par le bichlorure de platine et ne donne pas d'ammoniaque

quand on la chauffe avec de la potasse caustique : elle contient de la *potasse*.

Cette même liqueur colore la flamme de l'alcool en jaune : elle contient de la *soude*.

Une solution saline donne de l'*ammoniaque* quand on la chauffe avec un alcali caustique fixe (chaux, baryte, potasse, soude), on conclut qu'elle contient un sel ammoniacal. L'ammoniaque se reconnaît à son odeur, elle bleuit le papier de tournesol, et si l'on approche une baguette trempée dans l'acide chlorhydrique à l'orifice du tube de dégagement, elle produit une fumée blanche due à la formation du chlorhydrate d'ammoniaque.

387. Chlorure de sodium. — Les cendres du sang, des kystes ovariques, de l'urine, des liquides de l'ascite, etc., dissoutes dans l'eau distillée, donnent une liqueur qui dépose peu à peu des cristaux cubiques de chlorure de sodium ; ceux-ci atteignent parfois 2 millimètres de côté ; quelques-uns, formés à la surface du liquide, se groupent sous la forme de trémie ou d'escalier. Ces cristaux sont solubles dans 3 fois environ leur poids d'eau froide ; l'eau bouillante en dissout 40 pour 100 de son poids. Le chlorure de sodium, comme tous les chlorures, est précipité par l'azotate d'argent, et l'acide l'azotique *pur* ne redissout pas le précipité. L'ammoniaque dissout au contraire très-rapidement le chlorure d'argent. Le chlorure de sodium sur lequel on verse de l'acide sulfurique concentré donne lieu à un dégagement d'acide chlorhydrique fumant.

Mis sur des charbons ardents, ou sur une plaque

très-chaude, le chlorure de sodium décrépite violemment. Dans la flamme de la lampe à alcool il donne une coloration jaune qui étend considérablement la surface lumineuse : une trace d'un sel de soude produit toujours cet effet.

Chauffé dans une capsule de platine, il se volatilise facilement sur la flamme d'un bec de Bunsen; en approchant un verre refroidi, une simple baguette de verre, on condense les vapeurs de chlorure de sodium. Cette remarque a surtout pour but de montrer combien il est important de ne pas chauffer à une haute température les résidus salins si l'on veut éviter la perte de leurs éléments les plus volatils, du chlorure de sodium plus particulièrement.

388. La quantité de chlorure de sodium rendue chaque jour est excessivement variable, elle dépend dans l'état de santé de la nature et de la quantité des aliments. La bière, le vin, ne contiennent presque pas de chlorures, ne contribuent pas à la richesse de l'urine en chlorure de sodium autant que le bouillon, le pain, les viandes qui reçoivent dans leur préparation une addition assez considérable de ce sel.

Ordinairement le chlorure de sodium forme les 2/3 du poids total des cendres. C'est à peu près la même proportion que l'on retrouve dans les cendres du sang et des liquides séreux.

Dans l'état de maladie, pendant la diète surtout, l'urine devient très-pauvre en chlorures, au point

que dans la pneumonie l'élimination du chlorure de sodium est réduite à zéro ou à un chiffre extrêmement bas ; dans ce cas, l'urine additionnée d'acide azotique pur (bien exempt de tout composé chloré) n'est pas ou n'est qu'à peine troublée par l'azotate d'argent.

Une diminution considérable dans la quantité des sels minéraux, hors de toute proportion avec le poids des matières fixes, est toujours d'un pronostic très-fâcheux. *L'absence du chlorure de sodium me paraît indiquer une mort prochaine.*

Dans une urine qui laissait $28^{gr},6$ de résidu sec par kilogramme, il y avait $18^{gr},95$ d'urée et seulement $0^{gr},77$ de sels minéraux. Ni chlorure de sodium ni phosphates. Le malade mourut dans les vingt-quatre heures.

Chez plusieurs malades atteints d'affections organiques du foie je n'ai pas trouvé de chlorure de sodium dans l'urine dans les derniers moments de la vie, bien qu'il y eût encore une quantité notable des autres sels. L'absence du chlorure de sodium est surtout d'un pronostic des plus fâcheux quand l'urine contient du pigment rouge hépatique (209).

Dans la fièvre intermittente les acides urique et phosphorique augmentent sensiblement dans l'urine tandis que le chlore et l'urée diminuent. Le sulfate de quinine tend à rétablir l'équilibre (W. Hammond).

389. 1° **Dosage du chlore par l'azotate d'argent.** — Pesez 10 gr. d'urine, ajoutez 2 gr. d'azotate de potasse pur, bien exempt de chlorures, évaporez doucement dans une capsule de platine, au bain-marie, jusqu'à siccité parfaite. Chauffez graduellement le résidu sur la lampe à alcool, pour charbonner la masse et la faire déflagrer sans projection. Toute trace organique disparue, la masse forme un liquide incolore qui se solidifie et devient blanc par le refroidissement. Dissolvez ce résidu salin dans l'eau distillée, lavez bien la capsule, et dans le liquide additionné goutte à goutte d'acide azotique pur jusqu'à forte réaction acide, versez un excès d'une solution d'azotate d'argent bien limpide. Laissez rassembler le dépôt de chlorure d'argent, jetez le liquide qui le surnage sur un filtre de papier Berzélius lavé à l'acide azotique très-faible, puis le précipité, enfin lavez ce précipité avec de l'eau distillée qui aura servi à entraîner sur le filtre les dernières portions de chlorure d'argent adhérentes au vase dans lequel la précipitation s'est accomplie. Quand les eaux de lavage ne contiennent plus d'azotate d'argent appréciable par l'acide chlorhydrique, desséchez le précipité à 100° ; si vous avez noté le poids du filtre vide et sec, vous pourrez conclure le poids du chlorure d'argent. Sinon, détachez avec soin le chlorure d'argent sur une feuille de papier lisse, chauffez le filtre imprégné de chlorure d'argent à la tempéra-

ture rouge dans un creuset de porcelaine ; pour détruire le charbon et ramener l'argent réduit à l'état d'azotate, versez quelques gouttes d'acide azotique affaibli, chauffez de nouveau, et, toute trace de charbon disparue, ajoutez encore quelques gouttes d'eau régale, pour ramener l'argent à l'état de chlorure. Chauffez alors avec la lampe à alcool jusqu'à ce que le chlorure d'argent commence à entrer en fusion. Au résidu, joignez le chlorure d'argent mis à part, chauffez jusqu'à ce que la masse subisse un commencement de fusion, pesez après refroidissement. Le poids du creuset vide retranché du poids du creuset chargé de chlorure vous donnera le poids du chlorure d'argent. 100 parties de chlorure d'argent contiennent 24,72 de chlore et 75,28 d'argent et correspondent à 40,74 de chlorure de sodium.

390. 2° **Dosage du chlore par une solution titrée d'azotate d'argent.** — Dans un liquide acidifié par l'acide azotique, l'addition d'une solution d'azotate d'argent précipite le chlore des chlorures à l'état de chlorure d'argent insoluble. Si ce liquide a été préalablement additionné de chromate de potasse, l'apparition d'un précipité rouge de chromate d'argent n'aura lieu qu'au moment où tout le chlore sera précipité. On voit donc qu'au moyen d'une solution titrée d'azotate d'argent versée dans un liquide additionné d'une goutte de

chromate neutre de potasse, on pourra déterminer assez exactement la richesse en chlore.

391. *Solution d'azotate d'argent pour dosage du chlore.* — Dissolvez $29^{gr},075$ d'azotate d'argent pur et fondu (dans une capsule de porcelaine ou de platine) dans de l'eau distillée, et portez le volume de la solution à 1 litre (*fig.* 60). Cette solution d'argent



Fig. 60.

précipite exactement son volume d'une solution de chlorure de sodium pur, chauffé au rouge, exempt de chlorure de potassium, contenant 1 gramme de sel par 100 centimètres cubes.

Mode opératoire. — Prenez 10 centimètres cubes d'urine, évaporez-les dans une capsule de platine avec 2 grammes d'azotate de potasse pur, d'abord au bain-marie ; puis, le mélange desséché, chauffez-le doucement jusqu'à fusion et disparition des dernières traces de charbon. Dissolvez le résidu dans de l'eau distillée, ajoutez une ou deux gouttes de solution saturée de chromate neutre de potasse, et, dans la liqueur rendue faiblement acide par quel-

ques gouttes d'acide azotique pur affaibli, laissez couler goutte à goutte la solution d'azotate d'argent contenue dans une burette (*fig.* 57) ou dans un tube gradué en dixièmes de centimètres cubes, agitez constamment le mélange jusqu'à ce qu'une goutte fasse apparaître une coloration rouge de chromate d'argent ; ce sel rouge indique que tout le chlore est précipité. Chaque centimètre cube de la solution d'argent précipite 10 milligrammes de chlorure de sodium ou 6,065 milligrammes de chlore, par conséquent chaque dixième de centimètre cube correspond à 1 milligramme de chlorure de sodium.

On peut opérer de la même manière avec de l'urine brute, *non albumineuse*, mais avec une moindre exactitude, parce que certaines matières organiques se déposent en absorbant une petite quantité d'azotate d'argent. A plus forte raison, quand l'urine est putréfiée, doit-on recourir à l'incinération préalable.

392. 3° **Dosage du chlorure de sodium par la méthode de Liebig.** *Principe.* — Si l'on verse une solution d'azotate de bioxyde de mercure (HgO,AzO^5) dans une solution de chlorure de sodium pur, il se fait un double échange, duquel il résulte du bichlorure de mercure et de l'azotate de soude. Le bichlorure de mercure se dépose cristallisé si les deux solutions sont concentrées :

$$HgO,AzO^5 + NaCl = NaO,AzO^5 + HgCl.$$

D'autre part, quand on verse une dissolution neutre ou très-peu acide d'azotate de mercure dans une dissolution d'urée, il se fait un précipité blanc, qui est une combinai-

son d'oxyde de mercure et d'urée. Mais vient-on à mélanger une solution d'urée avec une solution de chlorure de sodium, puis à y verser de l'azotate de mercure, le précipité d'urée et d'oxyde de mercure ne se forme pas, ou se redissout si l'on agite le mélange, tant que la solution d'azotate de mercure n'a pas été versée en quantité suffisante pour transformer tout le chlorure de sodium en bichlorure de mercure et en azotate de soude. Cette limite atteinte, une goutte de la solution d'azotate de mercure produit alors un précipité avec l'urée, tandis que le bichlorure de mercure est impuissant à en déterminer la formation.

Il faut conclure de ce qui précède qu'à l'aide d'une solution titrée d'azotate mercurique, on déterminera exactement la quantité de sel marin d'un liquide de l'organisme, de l'urine plus particulièrement. Les phosphates gênent la réaction ; on s'en débarrasse au moyen d'un mélange d'eau de baryte et d'azotate de baryte (Liebig, *Ann. der Chemie und Pharm.*, t. LXXXV, p. 289).

393. **Solutions.** — a. *Liqueur titrée de chlorure de sodium.* — Dissolvez 20 grammes de chlorure de sodium pur et chauffé au rouge dans de l'eau distillée, et étendez la liqueur jusqu'à ce qu'elle mesure 1 litre : 10 centimètres cubes de cette liqueur contiennent 0gr,200 de sel (1).

b. *Solution titrée d'urée.* — Dissolvez 4 grammes d'urée pure et desséchée à 100° dans de l'eau distillée, et portez le volume de la solution à 100 centimètres cubes. Chaque centimètre cube contient 0gr,040 d'urée.

c. *Solution de baryte.* — Mélangez 2 volumes d'une solution de baryte caustique, saturée à froid, avec 1 volume d'une solution d'azotate de baryte, aussi saturée à froid.

d. *Solution titrée d'azotate de mercure.* — Dissolvez 17gr,06

(1) Une solution de sel marin pur, saturée à la température de 12° à 24°, après de fréquentes agitations en présence d'un excès de sel, contient 3gr,184 de sel par 10 cent. c., d'où 20 cent. c. de cette solution portés au volume de 318cc,4 donnent un liquide qui contient aussi 0gr,200 de sel par 10 cent. c.

de mercure *pur* dans de l'acide azotique *pur*, dans un verre à précipité recouvert (*fig.* 24) par un disque de verre bombé, à convexité tournée vers le liquide pour éviter les pertes dues aux projections. La dissolution parfaite, continuez à chauffer jusqu'à ce que le liquide soit amené en consistance sirupeuse. Cette liqueur doit être aussi peu acide que possible, ne donner aucun précipité quand on y verse une solution de chlorure de sodium, et, par conséquent, ne pas contenir d'azotate de protoxyde (Hg^2O,AzO^5). Afin d'obtenir ce dernier résultat, on ajoute quelques gouttes d'acide azotique, et l'on continue à chauffer au bain-marie d'eau bouillante ; il ne doit pas se dégager de vapeurs nitreuses. Si, en étendant la liqueur au volume d'un litre (*fig.* 60), il se déposait de l'azotate basique jaune, quelques gouttes d'acide azotique pur redissoudraient aisément le dépôt.

394. Pour procéder au *titrage de cette liqueur*, mesurez à l'aide d'une pipette 10 centimètres cubes de la solution de chlorure de sodium *a*, laissez-les tomber dans un vase à précipité, ajoutez-y 3 centimètres cubes de la solution d'urée *b*, puis 5 centimètres cubes d'une solution de sulfate de soude saturée à froid. Cela fait, remplissez une burette (*fig.* 20) graduée en dixièmes de centimètre cube avec la solution de mercure *d*, jusqu'au zéro de l'échelle, faites couler goutte à goutte la solution mercurielle dans ce mélange, en imprimant au vase à précipité un mouvement continu de rotation. Arrêtez l'écoulement au moment où une goutte détermine un précipité persistant qui annonce le commencement de la précipitation de l'urée par la solution mercurielle.

L'addition d'une quantité aussi considérable d'urée et de sulfate de soude a un but. La combinaison de l'urée avec l'oxyde de mercure qui prend naissance au moment même où le chlorure de sodium est entièrement transformé en bichlorure est plus soluble dans une liqueur rendue acide par l'acide azotique que dans l'eau, et moins soluble dans une solution d'azotate d'urée que dans l'eau. L'urée que l'on a mise en excès sur celle qui est nécessaire pour indiquer la fin de la réaction a pour effet de former de l'azotate d'urée avec l'acide libre de la solution et de dimi-

nuer la solubilité de la combinaison d'oxyde de mercure et d'urée. Le sulfate de soude diminue aussi cette solubilité. On n'a pas à craindre la formation d'un précipité jaune de sous-sulfate de mercure, parce qu'il ne se forme pas de sulfate de mercure avant que le chlorure de sodium soit complétement transformé.

200 divisions de la burette mercurielle ou 20 centimètres cubes doivent produire après la dernière goutte un trouble persistant, ou transformer en bichlorure de mercure 10 centimètres cubes de liqueur titrée de chlorure de sodium. Si la liqueur mercurielle était trop concentrée et qu'il ne fallût que 186 divisions au lieu de 200, on l'étendrait d'eau distillée, de manière que 186 divisions occupassent 200 divisions, c'est-à-dire que l'on ajouterait 14 divisions ou $1^{cc},4$ à $18^{cc},6$, et alors 200 divisions de la burette mercurielle ne donneraient pas de trouble persistant dans une solution d'urée contenant 200 milligrammes de sel, tandis qu'une goutte de plus produirait un trouble permanent.

395. **Dosage des chlorures de l'urine**. — Il s'agit d'appliquer ces données au dosage du chlorure de sodium dans l'urine, et avant toutes choses d'enlever à ce liquide les phosphates qu'il contient. Pour cela, mesurez 50 centimètres cubes d'urine filtrée, ajoutez 25 centimètres cubes de la solution barytique *c* (la moitié du volume de l'urine) et filtrez. Saturez exactement la liqueur alcaline filtrée avec de l'acide azotique, de manière à la rendre *très-légèrement acide*, parce qu'un excès d'acide nuit à l'exactitude du résultat. Puis, à l'aide d'une pipette, prenez 15 centimètres cubes de cette urine diluée, soit 10 centimètres cubes d'urine normale, laissez tomber ce liquide dans un vase à précipité, faites couler de la burette la liqueur mercurielle *d* jusqu'à l'apparition d'un trouble que l'agitation du liquide ne fasse pas disparaître. Notez le nombre de divisions de la burette employées pour produire cet effet. Le nombre de centimètres cubes de la burette indique le nombre des centigrammes de sel, et les dixièmes de centimètre cube, les milligrammes. Ainsi 15 centimètres cubes du mélange d'urine et baryte, correspondant à 10 centimètres cubes

d'urine normale, donnent un trouble persistant quand on a employé 135 divisions de la burette mercurielle ; il faut en conclure que ces 10 centimètres cubes d'urine contiennent $0^{gr},135$ de sel marin, et qu'un litre contiendrait $13^{gr},50$.

L'urine albumineuse doit être débarrassée de son albumine par l'ébullition avec quelques gouttes d'acide acétique.

Ces procédés de dosage s'appliquent également au chlorure de potassium, car c'est le chlore que l'on dose, et non pas l'élément qui lui est combiné.

396. Chlorure de potassium. — Ce sel a la même forme cubique que le chlorure de sodium, qu'il accompagne presque toujours.

L'azotate d'argent précipite sa solution en blanc, l'acide sulfurique concentré en dégage de l'acide chlorhydrique. On le distingue du chlorure de sodium parce qu'il est précipité en jaune par la solution de bichlorure de platine, en blanc par l'acide tartrique (bitartrate de potasse) et qu'il colore la flamme du chalumeau en violet s'il est exempt de soude.

Chlorhydrate d'ammoniaque. — Sel entièrement volatil sur la lame de platine, il donne de l'ammoniaque qui bleuit le papier de tournesol quand on le chauffe avec un alcali fixe. Il donne aussi un précipité jaune par le bichlorure de platine, et le réactif de Nessler le précipite en rouge-brun.

397. Phosphates. — L'acide phosphorique s'obtient sous divers états dont l'histoire chimique est

des plus intéressantes. Il est tribasique et forme trois séries de sels. Suivant que l'acide phosphorique anhydre se combine avec 1, 2 ou 3 équivalents d'eau, il prend les noms d'acide métaphosphorique, pyrophosphorique et phosphorique ordinaire. Si ces équivalents d'eau sont remplacés par autant d'équivalents d'un oxyde métallique, on a un métaphosphate, un pyrophosphate ou un phosphate. La nature ne donne guère que des phosphates tribasiques et bibasiques, mais il ne faut pas oublier que l'application d'une température très-élevée amène ces phosphates bibasiques et monobasiques à l'état de pyrophosphates et de métaphosphates.

Les phosphates alcalins sont solubles dans l'eau, les autres sont insolubles dans l'eau, ils sont tous aisément solubles dans les acides minéraux, et la plupart d'entre eux sont solubles dans l'acide acétique.

Les phosphates se trouvent dans les os, les dents, les calculs urinaires, les cendres des différents tissus et des liquides normaux ou pathologiques de l'économie. L'urine acide contient des phosphates alcalins solubles dans l'eau, et des phosphates de chaux et de magnésie insolubles dans l'eau, rendus solubles à la faveur de l'acide libre de ce liquide ; aussi. dès que l'urine abandonnée à elle-même devient alcaline par la transformation de son urée en carbonate d'ammoniaque, ces phosphates se déposent (phosphate de chaux, phosphate ammoniaco-magné-

sien). Cet effet se produit aussi facilement dans la vessie qu'au dehors de cet organe ; tantôt la vessie paralysée ne peut se débarrasser de son contenu, tantôt il existe à l'orifice du col une hypertrophie de la prostate, une tumeur, un rétrécissement, un calcul, qui font obstacle à l'écoulement du liquide. On observe encore ce dépôt de phosphates insolubles quand la vessie ne se débarrasse que partiellement de son contenu, et garde toujours une portion de liquide déjà en décomposition ; celui-ci rend plus rapide la décomposition de l'urine nouvelle, en raison du ferment qu'il contient.

398. Les phosphates neutres à 2 équivalents de base des métaux alcalins et à 1 équivalent d'eau chauffés au rouge passent à l'état de pyrophosphates, qui précipitent en blanc la solution d'azotate d'argent (pyrophosphate d'argent), tandis que les phosphates neutres précipitent ces mêmes phosphates en jaune (phosphate d'argent). En fondant les pyrophosphates et les métaphosphates avec un excès de carbonate de potasse et de soude, ou simplement en les faisant bouillir avec un acide, on les fait repasser à l'état de phosphates neutres ; c'est ainsi que le pyrophosphate de magnésie qui résulte de l'action d'une température rouge sur le phosphate ammoniaco-magnésien repasse à l'état de phosphate tribasique quand on le fond avec 3 fois son poids d'un mélange de carbonate de potasse sodé.

399. Dans l'urine la proportion des phosphates

est excessivement variable avec l'alimentation, elle peut correspondre à 1 ou à 2 grammes ou monter à 6 grammes d'acide phosphorique par jour. Le pain, la viande, les aliments d'origine animale sont plus particulièrement la source des phosphates de l'organisme.

M. Mendel dit que le rapport de l'acide phosphorique normal des urines est 3,223 p. 100 du poids des matières fixes de l'urine (*Bull. de la Soc. chim. de Paris*, 1873).

400. **Recherche de l'acide phosphorique et des phosphates.** — Une solution neutre ou alcaline ne peut contenir que des phosphates alcalins, tandis qu'une solution acide peut contenir des phosphates de chaux et de magnésie dissous à la faveur de l'acide libre.

a. Les solutions des phosphates alcalins à réaction neutre au tournesol ou alcaline donnent un précipité blanc par l'addition d'une solution de chlorure de calcium ou de baryum. Tout autre sel neutre soluble de baryte ou de chaux (azotate, acétate...) produit le même résultat. Le précipité de phosphate de chaux ou de baryte se dissout aisément dans l'acide acétique pur, même à froid ; il peut contenir du sulfate de chaux, du sulfate de baryte, mais ces sels sont insolubles dans l'acide acétique. En filtrant la solution acétique, il sera facile d'y caractériser la présence de l'acide phosphorique par les réactions *b*, *c*, *d*.

Si la solution dans laquelle on recherche l'acide phosphorique était acide, avant d'y verser du chlorure de calcium, il faudrait la neutraliser par l'ammoniaque.

b. Toute matière (os, dent, calcul, sédiment urinaire) insoluble dans l'eau peut contenir des phosphates. Pour y déceler la présence de l'acide phosphorique, chauffez cette matière au rouge afin de détruire toute trace de matière organique, puis dissolvez le résidu minéral dans l'acide azotique affaibli, à la température de l'ébullition. Cela fait, versez la liqueur acide et limpide dans un volume *au moins égal* d'une solution de molybdate d'ammoniaque (p. 35) dans l'acide azotique. Vous aurez un précipité jaune caractéristique, de phosphomolybdate d'ammoniaque, contenant environ 3 p. 100 d'acide phosphorique. Si le réactif est bien préparé et la solution tant soit peu riche en acide phosphorique, le précipité jaune est immédiat ou du moins ne se fait attendre que quelques secondes. Si, au contraire, il n'y a qu'une trace d'acide phosphorique, vous ferez bien de hâter la précipitation en élevant la température du mélange vers 40°, mais pas au delà. Le précipité est soluble dans les alcalis, presque insoluble dans les acides minéraux, et insoluble dans ces acides en présence d'un excès du réactif.

Cette réaction éminemment caractéristique met en évidence des traces d'acide phosphorique, mais

il ne faut pas oublier que le réactif doit être employé en proportion d'autant plus grande que l'on soupçonne dans l'essai une plus grande quantité d'acide phosphorique.

L'acide arsénique donne, *à chaud*, un précipité analogue, mais on n'a pas à s'en occuper dans les recherches physiologiques. L'acide tartrique et quelques matières organiques peuvent empêcher la réaction de se produire. L'acide silicique, que l'on ne rencontre presque jamais dans l'organisme de l'homme en quantité bien notable, peut occasionner une erreur, mais il est facile de se débarrasser de cet acide (453).

c. Si l'on dissout également dans l'acide acétique pur, de préférence à chaud, des calculs ou toute autre matière minérale pulvérisée suspecte de contenir de l'acide phosphorique, la solution filtrée additionnée d'azotate ou mieux encore d'acétate d'urane donne un précipité jaune de phosphate d'urane, insoluble dans l'acide acétique et dans l'eau, soluble dans les acides minéraux. Les acétates alcalins en grand excès précipitent complétement les dissolutions de phosphate d'urane dans les acides minéraux.

Quand la liqueur au sein de laquelle la précipitation s'effectue contient un sel ammoniacal, le précipité est un phosphate d'ammoniaque et d'urane ($2Ur^2O^3,AzH^3HO,PhO^5 + nHO$) qui passe au rouge à l'état de pyrophosphate d'urane, $2Ur^2O^3,PhO^5$

(Voir *Dosage de l'acide phosphorique*, § 415).

d. Toute dissolution d'un phosphate dans l'acide acétique additionnée d'une goutte de perchlorure de fer donne un précipité blanc jaunâtre de phosphate de fer ($Fe^2O^3,PhO^5 + 4$ aq.), insoluble dans l'acide acétique, et soluble dans les acides minéraux. — Si la solution dans laquelle on recherche l'acide phosphorique contient un acide minéral libre (acides azotique, chlorhydrique), il faut donc chasser d'abord cet acide par l'évaporation, étendre d'eau distillée la solution très-peu acide, y verser de l'acétate de soude, puis une gouttelette de perchlorure de fer. Évitez un excès de perchlorure de fer, lequel colorerait le liquide en rouge en formant de l'acétate de peroxyde de fer, parce que ce dernier sel exerce sur le phosphate de fer une action dissolvante qui diminue la sensibilité du réactif.

e. Le phosphate ammoniaco-magnésien (triple phosphate) ($2MgO,AzH^3,HO,PhO^5 + 12$ aq.) est insoluble dans l'eau, surtout dans l'eau chargée d'ammoniaque, à peine soluble dans la solution de chlorhydrate d'ammoniaque, mais très-soluble dans les acides, même dans l'acide acétique.

Toute solution d'un phosphate alcalin à laquelle on ajoute une solution ammoniacale de sulfate de magnésie (1), contenant assez de chlorhydrate d'am-

(1) Sulfate de magnésie 30 grammes, chlorhydrate d'ammoniaque 30 grammes, eau distillée 150 grammes, ammoniaque liquide 80 grammes. Dissolvez, filtrez et gardez la solution pour la recherche des phosphates.

moniaque pour que l'ammoniaque en excès ne la précipite pas, donne un précipité blanc, cristallin, de phosphate ammoniaco-magnésien insoluble dans l'eau. S'il n'y a que des traces de phosphate, rendez la solution très-ammoniacale, favorisez le dépôt en agitant vivement la liqueur avec une baguette de verre, ou mieux encore rayez les parois du verre avec cette baguette, et attendez pendant quelques heures. — Les solutions d'acide phosphorique se traitent de la même façon, mais il vaut mieux commencer par sursaturer l'acide libre par de l'ammoniaque, et dans tous les cas s'assurer, après l'addition du réactif, que la liqueur contient un excès d'ammoniaque.

f. Tout phosphate, entièrement privé d'eau par une température rouge, chauffé dans un tube de verre avec du sodium sur la lampe à alcool, donne lieu à une incandescence très-vive d'où résulte la formation du phosphure de sodium. Le résidu mis dans l'eau additionnée d'acide chlorhydrique dégage une forte odeur alliacée d'hydrogène phosphoré.

401. **Des phosphates en particulier. — Phosphates de soude.** — Le phosphate bisodique ($2NaO,HO,PhO^5 + 24$ aq.) se trouve dans presque tous les liquides de l'organisme. L'urine neutralisée par l'ammoniaque et dépouillée par ce réactif du phosphate de chaux et du phosphate de magnésie qu'elle tenait en dissolution à la faveur de son acide

libre, contient encore du phosphate de soude en solution, ou un mélange de phosphates alcalins. Ce sel offre au papier de tournesol une réaction alcaline; il absorbe très-facilement l'acide carbonique, qui le rend acide au papier de tournesol. Il perd facilement son eau d'hydratation en s'effleurissant, mais ce n'est qu'à une température rouge qu'il perd son dernier équivalent d'eau en devenant pyrophosphate de soude. Il se dissout aisément dans l'eau. C'est le phosphate de soude ordinaire des pharmacies. — L'urine paraît devoir son acidité à la présence du phosphate acide de soude. Le sel acide perd de l'acide phosphorique à une haute température, et, en présence du charbon provenant des matières organiques, il y a réduction partielle de cet acide phosphorique, production de phosphore et perforation rapide des creusets de platine.

402. **Phosphate de potasse**. — Il accompagne souvent le phosphate de soude. Le bichlorure de platine et l'acide tartrique donnent avec ce sel des précipités semblables à ceux que fournit le chlorure de potassium.

403. **Phosphate de soude et d'ammoniaque** (NaO,AzH^3,HO,PhO^5 + aq.). — C'est à ce sel que l'on donne le nom de *sel d'urine*, bien que l'on ne puisse pas en démontrer l'existence dans l'urine acide récemment émise. Dans l'urine devenue am-

moniacale par la putréfaction, on conçoit que la saturation du phosphate acide de soude par l'ammoniaque détermine la formation de ce phosphate double. La simple ébullition dans l'eau dégage de l'ammoniaque de cette combinaison. Au chalumeau, ce sel donne une perle transparente de métaphosphate de soude (NaO,PhO^5) qui dissout facilement la plupart des oxydes métalliques.

404. **Phosphates de chaux.** — On trouve deux phosphates de chaux dans l'organisme, l'un tribasique et amorphe, l'autre bibasique et ordinairement cristallisé.

Le sel tribasique ($3CaO,PhO^5$) est l'élément le plus important des os, des dents et d'un grand nombre de calculs; il est insoluble dans l'eau et dans les alcalis, il se dissout dans les acides, même dans l'acide carbonique, et il *ne fond pas au chalumeau.* L'ammoniaque le précipite de ses dissolutions acides.

Phosphate bibasique de chaux ou **phosphate bicalcique.** — Ce sel se sépare quelquefois de l'urine en quantité assez abondante pour former un sédiment volumineux que l'on prend à première vue pour du pus. Je l'ai plusieurs fois observé avec des urines très-peu acides, à peu près neutres, se troublant abondamment dès qu'on les chauffe, déposant dans ce cas du phosphate biba-

sique de chaux amorphe, chez des personnes soumises au régime exclusif du lait, et absorbant plusieurs litres de ce liquide chaque jour. La proportion du chlorure de sodium diminue sensiblement, tandis que celle des phosphates s'accroît manifestement par rapport au poids total des sels minéraux d'un litre d'urine. Le phosphate bicalcique se rencontre quelquefois dans les urines des personnes qui font usage comme médicament des diverses solutions de phosphate de chaux (lacto-, citro-, chlorhydro-phosphate), ou des eaux alcalines (Vichy, Vals).

Les urines qui déposent ce phosphate bibasique de chaux sont très-faiblement acides au papier de tournesol, bien qu'elles ne présentent aucune trace de putréfaction ; à peine les chauffe-t-on qu'elles déposent presque tous leurs phosphates terreux. C'est surtout à la disparition de l'acide carbonique qu'il faut attribuer ce dépôt de phosphates. A chaud, le dépôt est amorphe ; à froid, l'acide carbonique s'étant dégagé plus lentement, le sédiment est cristallin ; un long transport produit le même effet.

Ce sel ($2CaO,HO,PhO^5$) se présente sous des formes très-variées (aiguilles, coins, cristaux groupés en rosettes) (*fig.* 61 B). Il se distingue du phosphate tribasique de chaux d'abord par sa composition centésimale, et plus pratiquement par un caractère physique très-net : *sa fusibilité à la flamme du chalumeau.* Le phosphate de chaux bibasique dissous dans l'acide acétique pur et dilué est précipité par l'acide

oxalique, ce qui n'arrive pas avec le phosphate de magnésie. Le phosphate bibasique de chaux se dis-



Fig. 61. — Phosphate bibasique de chaux.

A, du sperme ; B, de l'urine.

sout assez aisément dans l'eau chargée d'acide carbonique.

Au rouge vif, ce sel devient anhydre et à peine soluble dans l'acide acétique ; c'est alors le *pyrophosphate de chaux*. Aussi faut-il le faire bouillir avec l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique étendu pour le dissoudre et le ramener à l'état de phosphate ordinaire. De là la nécessité constante de faire bouillir les résidus minéraux où l'on recherche l'acide phosphorique dans un des acides précités avant de faire agir les réactifs, si ces résidus minéraux ont été chauffés au rouge.

Les mêmes formes cristallines se rencontrent constamment dans le sperme maintenu sur le porte-objet du microscope pendant un temps qui a rarement excédé une heure (*fig.* 61 A).

Ces cristaux du sperme se dissolvent rapidement dans l'acide acétique, et leurs caractères sont bien ceux du phosphate bicalcique et non pas ceux du phosphate de magnésie, comme on l'a dit souvent. Mais le sperme contient aussi du phosphate de magnésie comme l'indique l'expérience suivante : le sperme est incinéré et la cendre dissoute dans l'acide chlorhydrique bouillant et très-dilué; l'acide chlorhydrique chassé par la chaleur, on ajoute de l'acétate de soude, puis de l'oxalate d'ammoniaque qui précipite la chaux. On filtre et on verse un grand excès d'ammoniaque; peu à peu il se dépose de nombreux cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien en étoiles (*fig.* 62).

405. **Phosphate de magnésie**. — Le phosphate de magnésie existe dans l'urine, il y est dissous comme le phosphate de chaux à la faveur de l'acide libre. Il est probable qu'il est dissous à l'état de phosphate, $2MgO,HO,PhO^5$, + aq, peut-être même à l'état de phosphate acide $MgO,2HO,PhO^5$; mais il faut se borner ici à des suppositions. Le phosphate tribasique $3MgO,PhO^5$ est tout à fait insoluble. — Ce sel existe dans les calculs, le plus ordinairement mélangé avec le phosphate de chaux;

pour la séparation de ces deux phosphates, consultez le paragraphe suivant.

Pur, exempt de chaux, l'oxalate d'ammoniaque ne donne pas de précipité dans sa solution dans l'acide acétique, et cette solution acétique neutralisée par l'ammoniaque donne un précipité de phosphate ammoniaco-magnésien.

J'ai analysé des calculs de phosphate de magnésie, exempte de chaux, provenant d'un enfant de deux ans. L'alimentation lactée aurait-elle une influence sur la production de ces concrétions ?

Le phosphate de magnésie accompagne souvent le phosphate de chaux dans l'urine et les calculs de l'homme : chez les herbivores, chez le cheval en particulier, on trouve dans l'intestin des calculs très-riches en phosphate de magnésie.

406. **Phosphate ammoniaco-magnésien ou triple phosphate** ($2MgO, AzH^3, HO, PhO^5 + 12$ aq). — Ce sel se dépose ordinairement en cristaux volumineux au sein d'une urine ammoniacale en longs et gros prismes, dérivant d'un prisme droit à base rhombe ; ces cristaux sont transparents, insolubles dans l'eau, plus insolubles encore dans l'eau chargée d'ammoniaque, très-solubles dans les acides minéraux et même dans l'acide acétique et précipitables de leurs dissolutions acides par l'ammoniaque. Quand on les chauffe dans un tube de verre sur la lampe à alcool, ils dégagent de l'ammo-

niaque qui bleuit le papier de tournesol rougi par un acide. L'odeur de l'ammoniaque suffirait à elle seule à caractériser sa présence : une baguette plongée dans l'acide chlorhydrique qu'on approche de l'orifice du tube donne un nuage blanc de chlorhydrate d'ammoniaque. Il ne faut pas oublier que l'urate d'ammoniaque, l'acide urique et les matières albuminoïdes donnent aussi de l'ammoniaque quand on les chauffe à une température suffisamment élevée. Avec le phosphate ammoniaco-magnésien, ce dégagement est des plus faciles et n'exige qu'une aible élévation de température.

En chauffant le phosphate ammoniaco-magnésien dans un tube de verre avec quelques gouttes de lessive des savonniers (soude caustique à 36°) étendue de son volume d'eau, on dégage de l'ammoniaque, sans avoir à redouter la décomposition simultanée des matières azotées. L'ammoniaque des sels ammoniacaux se dégage seule dans cette circonstance.

Quand on veut faire cette recherche sur un fragment de calcul, il est bon de le réduire préalablement en poudre. On roule le papier de tournesol de manière à pouvoir le plonger dans l'intérieur du tube à essai (de quelques millimètres de diamètre) sans en toucher les parois, souvent imprégnées de soude caustique.

407. *Examen microscopique.* — Le phosphate

ammoniaco-magnésien précipité artificiellement dans les cas où l'on recherche l'acide phosphorique et la magnésie, prend peu à peu la forme d'aiguilles qui se groupent de façon à figurer des arborisations ou des étoiles à six branches, d'une régularité plus ou moins parfaite ; souvent l'étoile est incomplète, deux branches se réunissent en laissant entre elles un angle de 60°. Ces cristaux ne se forment bien que dans des liqueurs étendues, ils sont d'autant plus parfaits qu'ils se sont déposés plus lentement, par le mélange de deux liquides très-étendus (1).

Les cristaux qui se déposent lentement au sein d'une urine ammoniacale sont volumineux, ils ont l'aspect de catafalque.

Pour obtenir aisément du phosphate ammoniaco-magnésien sous la forme d'étoiles, versez doucement le long des parois d'un verre rempli d'urine quelques grammes d'ammoniaque liquide et couvrez le vase avec un disque de verre. Au bout d'un ou de deux jours vous recueillerez des étoiles cristallines de formes très-variées et dont la figure 62 donne quelques échantillons. La forme d'étoiles ne s'observe guère que si le dépôt s'est effectué rapidement ; elle est rare dans les urines lentement putréfiées.

(1) C'est à tort que l'on compare les branches de ces rosettes à des feuilles de fougère, les rayons latéraux ne forment pas entre eux un angle comme les barbes d'une plume d'oie ou d'une feuille de fougère, mais se trouvent sur le prolongement l'un de l'autre.

408. Le phosphate ammoniaco-magnésien est fu-

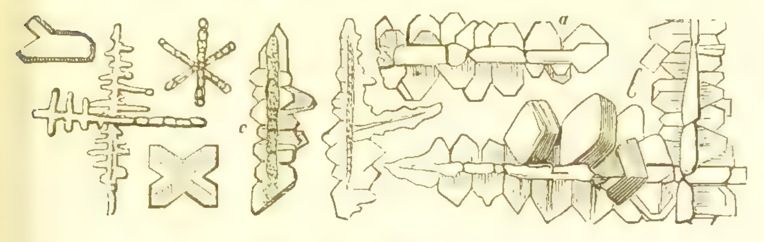


Fig. 62.

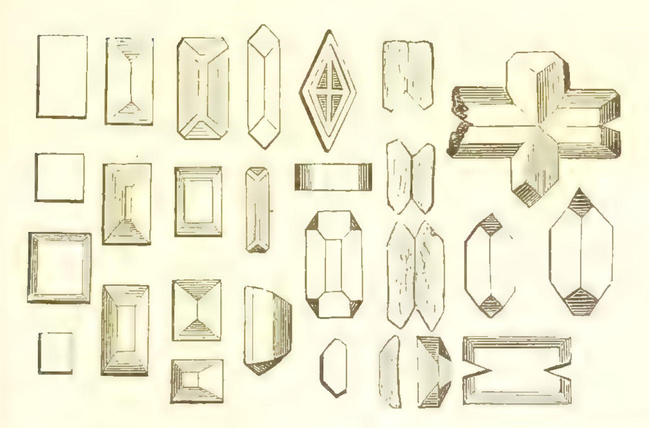


Fig. 63. — Formes ordinaires du phosphate ammoniaco-magnésien.

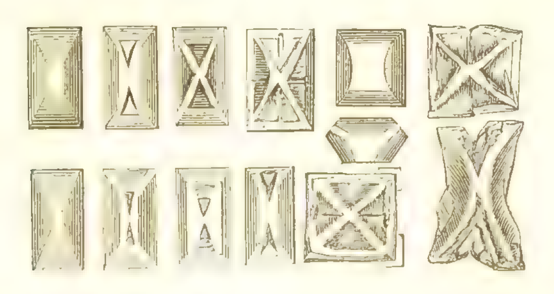


Fig. 64. — Formes plus rares du phosphate ammoniaco-magnésien.

sible au chalumeau à une haute température ; il

donne sur le fil de platine une perle blanche, qui a l'aspect de la nacre ou celui de la porcelaine. Ce résidu de pyrophosphate de magnésie ($2MgO,PhO^5$) est insoluble dans l'eau. Il se dissout dans l'acide chlorhydrique pur étendu d'eau ; si l'on fait bouillir la dissolution dans un tube de verre, le pyrophosphate repasse à l'état de phosphate, et l'ammoniaque produit alors dans la liqueur un précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien ; au bout de vingt-quatre heures, si la liqueur est très-chargée d'ammoniaque, la précipitation est complète et les cristaux montrent au microscope leurs formes caractéristiques.

Le phosphate bibasique de chaux fournit aussi une perle fondue au chalumeau (pyrophosphate de chaux $2CaO, PhO^5$). Cette perle, dissoute dans l'acide acétique bouillant, et la dissolution additionnée successivement de chlorhydrate d'ammoniaque et d'oxalate d'ammoniaque, donnera un précipité d'oxalate de chaux, insoluble dans l'acide acétique, tandis qu'avec le pyrophosphate de magnésie, il n'y aurait aucun précipité.

409. Si vous avez à reconnaître *un mélange de phosphate ammoniaco-magnésien et de phosphate de chaux*, constatez tout d'abord un dégagement d'ammoniaque en chauffant une partie du mélange dans un petit tube de verre avec quelques gouttes de lessive de soude étendue de son volume d'eau. Cela fait, chauffez sur la lame de platine, ou dans une

petite capsule de porcelaine, une autre prise d'essai jusqu'à ce que la matière organique soit complétement carbonisée. Dissolvez le résidu minéral dans l'acide acétique bouillant, décantez ou filtrez pour séparer quelques parcelles de charbon si le mélange contenait des matières organiques, et dans le liquide versez d'abord du chlorhydrate d'ammoniaque, puis de l'oxalate d'ammoniaque. Si le mélange contient du phosphate de chaux, vous obtiendrez un précipité d'oxalate de chaux insoluble dans l'acide acétique. La magnésie, en présence du chlorhydrate d'ammoniaque, est restée en dissolution; filtrez donc pour séparer l'oxalate de chaux, et, dans le liquide filtré, versez de l'ammoniaque caustique : un précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien lentement déposé mettra en évidence la magnésie. Vous aurez ainsi constaté la présence de l'ammoniaque, de la chaux et de la magnésie, et même celle de l'acide phosphorique. Pour plus ample démonstration de la présence de l'acide phosphorique, recourez aux essais du paragraphe 401.

Au lieu de dissoudre le résidu minéral provenant de l'incinération du mélange dans l'acide acétique bouillant, vous pourrez faire usage d'acide chlorhydrique pur, ce qui vous permettra d'opérer à froid. La matière dissoute dans cet acide, ajoutez à la liqueur filtrée de l'ammoniaque en quantité suffisante pour y faire apparaître un léger précipité et rendre la liqueur alcaline, versez alors de l'acide

acétique pour redissoudre le précipité, puis de l'oxalate d'ammoniaque pour précipiter la chaux. La suite de l'opération comme précédemment.

410. **Phosphate de sesquioxyde de fer.** — C'est un composé rougeâtre que l'on rencontre dans les cendres du sang et des liquides sanguinolents. Insoluble dans l'eau chaude, dans l'acide acétique, dans les liqueurs alcalines, il est soluble dans l'acide chlorhydrique et dans les autres acides minéraux.

411. **Dosage de l'acide phosphorique.** — On peut avoir à rechercher la proportion d'acide phosphorique libre ou combiné que contient un liquide, l'urine par exemple. Mais le dosage de l'acide phosphorique est plus fréquemment nécessaire quand il s'agit de calculs vésicaux, de fragments osseux insolubles dans l'eau. Voici comment il faudra procéder dans ces deux cas :

412. 1° *Le phosphate est soluble dans l'eau.* — S'il s'agit de doser l'acide phosphorique d'un phosphate alcalin, assurez-vous d'abord de la neutralité de la liqueur. Versez dans la solution neutre ou alcaline de phosphates alcalins la solution de sulfate de magnésie ammoniacale (§ 401 *e*, note), tant qu'il se produit un précipité, ajoutez encore de l'ammoniaque au mélange, agitez bien (sans rayer le vase) et laissez reposer pendant vingt-quatre heures en

ayant soin de couvrir le vase à précipité pour éviter la déperdition de l'ammoniaque. Recueillez sur un filtre de papier de Suède le précipité grenu, cristallin, de phosphate ammoniaco-magnésien, lavez-le avec de l'ammoniaque liquide étendue de 3 fois son volume d'eau, jusqu'à ce que l'azotate d'argent additionné d'acide azotique ne trouble plus les eaux de lavage. Desséchez le précipité sur le filtre, dans une étuve ; cela fait, séparez la plus grande partie de ce précipité et la recueillez sur une feuille de papier lisse. Chauffez peu à peu au rouge le papier à filtre et incinérez-le à une température suffisamment élevée, dans une capsule mince de platine (1). Quand vous aurez détruit les dernières parcelles de charbon, laisser refroidir, ajoutez au résidu minéral du filtre le phosphate ammoniaco-magnésien mis à part, chauffez-le *graduellement* au rouge vif, pour dégager l'eau et l'ammoniaque, et produire finalement une incandescence qui indique la transformation complète du phosphate en pyrophosphate. Le poids du pyrophosphate magnésien est donné après refroidissement par la différence des poids de la capsule pleine et de la capsule vide. 100 parties de ce pyrophosphate contiennent 63,96 parties d'acide phosphorique anhydre et 36,04 parties de magnésie

(1) L'opération est longue, on l'abrége considérablement en jetant quelques cristaux d'azotate d'urée pur qui brûlent rapidement les dernières traces de charbon, sans donner lieu aux projections que l'on a tant à redouter avec l'azotate d'ammoniaque.

anhydre, et correspondent à 208,94 parties de phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé.

Une solution d'acide phosphorique peut se doser de la même façon, puisqu'en la saturant d'abord par l'ammoniaque, on opère sur du phosphate d'ammoniaque. — Si l'on avait à doser des métaphosphates ou des pyrophosphates alcalins, on ferait bien de les transformer tout d'abord en phosphates neutres, en les chauffant avec un excès d'alcali.

413. 2° *Le phosphate est insoluble dans l'eau.* — La matière phosphatée est un calcul, un fragment d'os, ou tout autre dépôt insoluble dans l'eau. Pour rendre la méthode précédente applicable, dissolvez ce produit dans une petite quantité d'acide chlorhydrique pur, après l'avoir réduit en poudre pour faciliter la dissolution, ajoutez de l'ammoniaque pour saturer l'acide libre, de manière à faire naître un léger précipité, que vous redissoudrez à l'aide de quelques gouttes d'*acide acétique,* enfin versez dans la liqueur du chlorhydrate d'ammoniaque, puis la solution ammoniacale de sulfate de magnésie, pour précipiter l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien que vous traiterez comme il vient d'être dit.

Si vous avez à doser un mélange de phosphates alcalins et de phosphates insolubles dans l'eau, traitez le tout par l'acide chlorhydrique pour dissoudre les phosphates insolubles, ajoutez de l'ammoniaque pour faire naître un léger précipité que vous dissoudrez

en ajoutant de l'acide acétique et continuez l'opération.

414. *Autre méthode.* — Vous pourrez aussi précipiter l'acide phosphorique à l'état de phosphate d'urane, au moyen de l'acétate d'urane. A cet effet, dissolvez le produit phosphaté dans l'acide acétique bouillant. Si le phosphate était dissous dans l'acide chlorhydrique ou dans l'acide azotique, évaporez la solution à siccité pour chasser l'excès d'acide, ajoutez de l'ammoniaque au résidu jusqu'à ce qu'il bleuisse le tournesol, puis de l'acide acétique en quantité suffisante pour redissoudre tout le précipité. Versez alors dans la dissolution acétique de l'acétate d'ammoniaque, puis de l'acétate d'urane et faites bouillir : il se dépose un précipité jaune de phosphate d'ammoniaque et d'urane. Lavez le précipité par décantation et filtration ; chaque fois que vous remplacerez l'eau de lavage, faites-la bouillir avec le précipité pour donner à celui-ci plus de cohésion. Une ou deux gouttes de chloroforme ajoutées au mélange facilitent beaucoup la séparation du liquide d'avec le précipité. Celui-ci est recueilli sur un filtre, puis lavé et desséché, enfin incinéré de la même manière que le phosphate ammoniaco-magnésien du paragraphe précédent, c'est-à-dire que le filtre est grillé à part. Si le précipité grillé avait une teinte verdâtre, c'est qu'il aurait été réduit en partie à l'état de sel de protoxyde, il faudrait le chauffer avec quelques gouttes d'acide azotique pur pour lui rendre sa couleur jaune de sel

de sesquioxyde ($2Ur^2O^3,PhO^5$). 100 parties de ce sel contiennent 19,91 d'acide phosphorique anhydre et 80,09 d'oxyde d'urane (Ur^2O^3), c'est-à-dire à très-peu près 1/5 d'acide phosphorique.

Cette méthode de dosage convient au cas d'un phosphate alcalin ; elle trouve son application plus spéciale dans le dosage des phosphates de magnésie, de chaux ; elle est inexacte quand le mélange contient de l'alumine ou du fer, à cause de l'insolubilité de ces phosphates dans l'acide acétique, ce dont on n'a guère à se préoccuper dans les analyses médicales.

415. Sulfates. — Les sulfates de baryte, de strontiane et de chaux sont insolubles dans l'eau. Le sulfate de chaux, le seul que l'on rencontre dans l'économie animale, est le plus soluble des trois (1 p. dans 500 p. d'eau) : les acides minéraux (acides chlorhydrique, azotique) le dissolvent aisément, tandis qu'ils sont sans action sensible sur le sulfate de baryte. Quelques sulfates métalliques (plomb, mercure, argent...) sont insolubles ou peu solubles, mais comme ils sont étrangers à l'organisme, il n'en sera pas question ici. Les sulfates alcalins sont aisément solubles dans l'eau. Le chlorure de calcium les précipite en blanc (sulfate de chaux). Il en est de même des sels solubles de plomb (sulfate de plomb).

Les sulfates, dissous dans l'eau ou dans l'acide azotique, sont tous précipités par le chlorure de baryum à l'état de sulfate de baryte insoluble dans l'eau et

dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique ou azotique. Si le liquide est très-dilué, le dépôt de sulfate de baryte se fait lentement avec un aspect grenu et cristallin.

Tout sulfate fondu dans un creuset fermé avec un mélange de charbon et de carbonate de potasse sodé *pur*, à une température élevée, donne un sulfure alcalin qui noircit l'argent. La solution filtrée du résidu a l'odeur d'œufs pourris, elle produit dans les sels de plomb, de cuivre, de mercure, un précipité noir de sulfure métallique.

L'acide sulfurique libre dans une liqueur serait d'abord décelé par la saveur acide et la réaction du liquide sur le papier de tournesol. En chauffant la liqueur sulfurique avec quelques gouttes d'une solution de sucre de canne (sirop simple) jusqu'à siccité, le résidu serait noir à cause d'un commencement de carbonisation du sucre. L'effervescence produite par un carbonate alcalin indiquerait un sel acide aussi bien qu'un acide libre.

416. *Dosage.* — Si le sulfate ou le mélange des sulfates est en dissolution dans l'eau, additionnez la solution d'acide chlorhydrique pur, de manière à la rendre fortement acide, chauffez-la à une température voisine de l'ébullition, et versez-y un excès de solution de chlorure de baryum dont l'acide sulfurique libre ou combiné se précipite à l'état de sulfate de baryte insoluble.

Si le sulfate est insoluble, dissolvez-le préalable-

ment dans l'acide chlorhydrique. — Au besoin, s'il est trop agrégé, pulvérisez-le finement, prenez un poids déterminé de cette poudre bien débarrassée par le grillage des matières organiques et du charbon qu'elle pourrait contenir, fondez-la dans un creuset de platine avec cinq fois son poids de carbonate de potasse sodé, exempt de sulfates et de sulfures. Le mélange bien fondu, laissez refroidir le creuset, dissolvez le résidu dans l'eau pure, lavez le creuset à l'eau distillée bouillante, puis, tout le dépôt désagrégé, filtrez pour séparer les carbonates terreux, lavez-les bien sur le filtre, et recueillez la première liqueur (sulfates de potasse et de soude) et les eaux de lavage pour les précipiter par le chlorure de baryum après addition d'acide chlorhydrique. — Dans l'un et l'autre cas, recueillez le précipité de sulfate de baryte sur un filtre de papier lavé à l'acide chlorhydrique, lavez-le à l'eau distillée, puis desséchez-le. Incinérez le filtre d'abord, ajoutez à ses cendres le sulfate de baryte sec mis à part, chauffez au rouge et pesez après refroidissement.

Le poids du sulfate de baryte $\times$ 0,34335 indique le poids d'acide sulfurique anhydre (SO^3) ; 100 parties de sulfate de baryte correspondent à 60,85 parties de sulfate de soude anhydre, à 74,76 parties de sulfate de potasse, et à 58,29 parties de sulfate de chaux anhydre.

417. Oxalate de chaux, $C^4Ca^2O^8 + 2$ ou 6 aq.

L'observation microscopique des sédiments urinaires montre assez fréquemment des cristaux octaédriques d'oxalate de chaux. Certains calculs du rein ou de la vessie en sont entièrement formés, quelquefois le noyau seul de ces calculs est d'oxalate de chaux. Certains aliments, tels sont le cresson, la tomate, l'oseille (Magendie), des vins chargés d'acide carbonique et de bitartrates alcalins, plusieurs médicaments riches en oxalates et particulièrement la rhubarbe, favorisent l'apparition de l'oxalate calcaire dans les dépôts urinaires. Tout ce qui gêne l'hématose, tous les obstacles à la libre respiration contribuent aussi à la production de l'oxalate de chaux. L'abus du sucre, des substances très-azotées, l'insuffisance d'aération, une grande dépression nerveuse, l'altération des facultés mentales, l'état catarrhal de l'intestin en sont tout particulièrement accusés. L'oxalate de chaux est fréquemment un signe de dyspepsie.

L'acide oxalique peut être artificiellement produit en faisant réagir un agent oxydant sur l'acide urique, sur l'alloxane. L'allantoïne, l'alloxane, l'acide urique, sous l'influence de l'oxyde puce de plomb (PbO^2), donnent de l'oxalate de plomb. Ce n'est là qu'une vue théorique, car on ne retrouve pas l'allantoïne dans l'urine en même temps que l'acide oxalique et l'urée ; il faut donc admettre que l'allantoïne subit directement l'oxydation complète, et que l'acide urique passe à l'état d'acide oxalique sans donner d'allantoïne.

L'expérience a fait constater que les urates injectés dans le sang des lapins faisaient apparaître l'oxalate de chaux dans les sédiments urinaires. L'ingestion de l'urate d'ammoniaque à la dose de quelques grammes dans l'estomac d'un homme amène de l'oxalate calcaire dans son urine.

Si cette apparition de l'oxalate de chaux dans l'urine dure longtemps, et si surtout elle est abondante et accompagnée de pus, on peut craindre la présence de calculs dans les reins ou dans la vessie. L'acide oxalique est toxique à une dose peu élevée, et, bien que la quantité d'oxalate de chaux qui se montre dans l'urine soit trop faible pour produire des phénomènes d'empoisonnement, on a plus d'une fois attribué à son apparition dans l'urine des troubles assez profonds de la digestion et des fonctions du système nerveux. Cet état maladif, dont l'oxalate de chaux est probablement le produit plutôt que la cause, a reçu le nom d'*oxalurie*. Les urines des diabétiques sont fréquemment chargées d'oxalate de chaux cristallisé. On en favorise le dépôt en acidulant les urines avec quelques gouttes d'acide acétique et les laissant reposer douze heures et plus dans un verre conique.

418. Les urines chargées d'oxalate de chaux, rendues limpides par filtration, deviennent légèrement louches quand on les fait bouillir, en l'absence de tout leucocyte. L'addition de quelques gouttes d'acide acétique concentré au liquide

louche ne lui restitue pas sa transparence première.

L'examen microscopique peut seul avec sécurité faire reconnaître des traces d'oxalate de chaux. Les cristaux d'oxalate de chaux (*fig.* 65) se distinguent

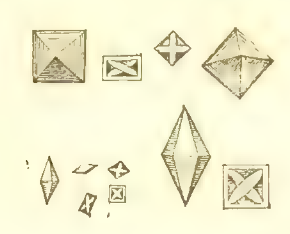


Fig. 65. — Oxalate de chaux.

par leur forme octaédrique ; ils appartiennent au système du prisme droit à base carrée ; un de leurs axes est plus grand que l'autre, ce qui contribue beaucoup à leur donner l'aspect d'une enveloppe de lettre, vue du côté du cachet. On les observe tous les jours chez les malades qui prennent de la rhubarbe.

419. Les cristaux d'oxalate de chaux réfractent assez fortement la lumière. Ils ne se dissolvent pas dans l'eau, ils sont également *insolubles* dans les alcalis, dans le chlorhydrate d'ammoniaque et dans l'*acide acétique*. Les acides minéraux (chlorhydrique, azotique) les dissolvent rapidement.

Le chlorure de sodium, malgré sa forme cubique et quelquefois octaédrique (système cubique), ne saurait être confondu avec l'oxalate de chaux, parce

qu'il est très-soluble dans l'eau. Les cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien *sont solubles dans l'acide acétique* et dans les acides minéraux, et leur forme s'éloigne beaucoup de celle de l'oxalate de chaux.

Si l'oxalate de chaux se présentait toujours sous la forme octaédrique, le microscope suffirait pour ainsi dire à le reconnaître. Mais ce sel est souvent amorphe, dans les calculs par exemple ; voici ce qu'il convient alors de faire.

420. **Recherche de l'oxalate de chaux dans un calcul.** — Les calculs d'oxalate calcaire sont tantôt grisâtres, lisses, d'une couleur que l'on a comparée à celle de la graine de chènevis, tantôt noirâtres, rugueux, verruqueux, semblables à une mûre, d'où le nom de *calculs mûraux* qui leur a été donné.

Un calcul d'oxalate de chaux pur ne fait pas effervescence au contact des acides ; chauffé au rouge, il noircit d'autant plus qu'il contient une plus grande quantité de matières organiques, et le résidu de carbonate de chaux fait effervescence avec les acides ; à une température très-élevée, il ne reste plus que de la chaux caustique qui ne fait plus effervescence avec les acides et manifeste énergiquement ses propriétés alcalines vis-à-vis du tournesol.

Un calcul d'oxalate de chaux pulvérisé traité par

l'acide acétique bouillant cède à ce dissolvant le carbonate calcaire et les phosphates. Il ne reste après ce traitement que l'oxalate calcaire mélangé à des traces de matières organiques et à de l'acide urique.

421. L'acide oxalique se décompose au contact de l'acide sulfurique concentré bouillant en acide carbonique et en oxyde de carbone :

$$C^4O^6,2HO = 2CO^2 + 2CO + 2HO.$$

Cette réaction est déterminée par l'extrême avidité de l'acide sulfurique pour l'eau. Un oxalate, celui de chaux, par exemple, se décompose de la même façon :

$$C^4Ca^2O^8 + 2(SO^3,HO) = 2CO^2 + 2CO + 2(CaO,SO^3) + 2HO.$$

Un calcul d'oxalate de chaux étant donné, divisez-le en fragments de 1 millimètre de côté environ, mettez 1 ou 2 décigrammes de cette poudre grossière dans un petit matras de verre (*fig.* 66) de 2 centimètres de diamètre environ. C'est un simple tube à l'extrémité duquel on a soufflé une boule, et que l'on peut d'ailleurs remplacer par un tube de verre ordinaire.

Cela fait, versez 2 grammes environ d'acide sulfurique concentré (par chaque décigr. de poudre), faites communiquer ce petit matras par un tube de verre recourbé avec une petite cloche à recueillir les gaz. Celle-ci consistera en un tube à essai rem-

pli d'eau que vous aurez renversé dans un verre à expérience. Chauffez la petite boule à l'aide d'une lampe à alcool, doucement d'abord, puis de manière à faire bouillir son contenu. Le mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone viendra peu

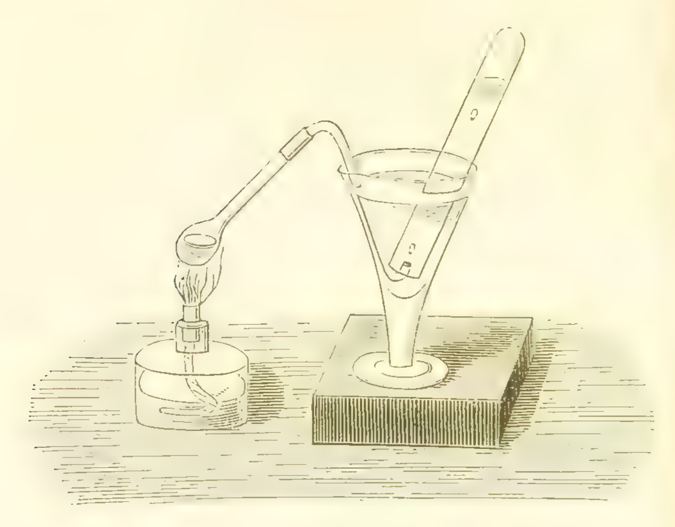


Fig. 66.

à peu occuper la petite cloche à gaz. Si vous avez laissé perdre les premières bulles de gaz formées par l'air de l'espace vide du petit matras, vous recueillerez un mélange à peu près pur d'oxyde de carbone et d'acide carbonique. L'opération terminée, tout dégagement de gaz ayant cessé, absorbez l'acide carbonique en faisant passer un fragment de potasse caustique dans le tube, et agitez-le sous l'eau en le tenant exactement fermé avec le pouce. Retournez alors le tube, de manière à ame-

ner son orifice supérieur en haut, approchez-en une allumette enflammée au moment où le soufre de celle-ci est totalement brûlé, vous verrez une belle *flamme bleue* accompagnée d'une très-légère détonation ; c'est l'oxyde de carbone qui brûle et se transforme en acide carbonique.

Cette réaction est facile à produire ; on peut réduire l'appareil et la prise d'essai à de très-faibles dimensions. Il ne suffirait pas de constater la présence de l'acide carbonique, car le calcul brut pourrait contenir du carbonate de chaux, et dans ce cas il ferait effervescence avec les acides étendus d'eau et froids.

422. Si, dans l'essai précédent, on ajoutait au mélange d'oxalate et d'acide sulfurique un peu de bioxyde de plomb ou de manganèse, on n'aurait que de l'acide carbonique, sans oxyde de carbone. L'essai serait concluant, mais à la condition que le calcul ne contînt pas de carbonate calcaire, ce que l'on peut obtenir facilement en le traitant tout d'abord par l'acide acétique étendu et bouillant.

423. M. Chevreul conseille le moyen suivant pour retirer l'acide oxalique cristallisé de l'oxalate de chaux. Une partie de ce sel pulvérisé et séché à 40°, contenant 2 équivalents d'eau, est mise dans une solution d'azotate d'argent bien neutre contenant 2,07 parties de ce sel pour 20 parties d'eau. Au bout d'une à trois heures, à une température voisine de 100°, l'oxalate calcaire est transformé en

oxalate d'argent, qu'il suffit de laver à l'eau distillée, puis de mettre au contact de l'acide chlorhydrique pour avoir une solution d'acide oxalique, qui donne des cristaux par évaporation.

424. **Dosage de l'oxalate de chaux**. — L'oxalate de chaux est facile à doser : on le chauffe au rouge naissant pour le transformer en carbonate de chaux. L'opération se fait dans une capsule de platine sur la lampe à alcool ; il se dégage de l'eau et de l'oxyde de carbone. On peut aussi doser la chaux à l'état caustique ou à l'état de sulfate, conformément au § 427 ; 100 parties de chaux caustique correspondent à 239,286 parties d'oxalate de chaux, $C^2Ca^2O^8$, 2 aq. 135 parties d'oxalate de chaux cristallisé correspondent à 100 parties de carbonate de chaux et à 56 parties de chaux caustique. Lire le § 429.

425. Carbonates. — Les carbonates que l'on rencontre dans l'organisme animal produisent une vive effervescence au contact des acides énergiques ; le gaz qui s'en dégage trouble les eaux de chaux et de baryte employées *en excès*. Les carbonates alcalins existent dans les liquides séreux ; le carbonate d'ammoniaque abonde dans l'urine putréfiée et généralement dans les matières organiques azotées en putréfaction ; les carbonates de chaux, de magnésie et les carbonates alcalins sont

libres ou proviennent de la décomposition par la chaleur des sels à acides organiques.

Le *carbonate de potasse* donne, en présence d'un excès d'acide tartrique, un précipité cristallin de bitartrate de potasse. Saturé par l'acide chlorhydrique il est converti en chlorure de potassium, précipitable par le bichlorure de platine. Ces deux réactions ne se manifestent point avec le carbonate de soude.

Les liquides qui contiennent du *carbonate d'ammoniaque* donnent de l'ammoniaque libre quand on les chauffe avec une solution de soude ou de potasse caustique ; l'odeur du gaz est caractéristique, il bleuit le papier de tournesol rougi, trouble la solution de bichlorure de mercure en donnant du chloramidure de mercure (AzH^2Hg^2Cl) et précipite le réactif de Nessler.

426. **Carbonate de chaux**, CaO,CO^2. — Ce sel est très-commun, surtout chez les herbivores ; il entre dans la composition des os, des calculs urinaires, dans les otolithes, dans les sédiments des urines alcalines ; en général il est mélangé aux phosphates insolubles. C'est aussi le produit constant de la combustion de tous les sels organiques calcaires que l'on n'a pas chauffés à une trop haute température de manière à en dégager tout l'acide carbonique. Le carbonate de chaux fait effervescence quand on verse sur lui un acide et perd son acide

carbonique. Afin de ne pas commettre d'erreur et de ne pas prendre un dégagement de bulles d'air pour de l'acide carbonique, il faut préalablement mouiller complétement avec de l'eau distillée le dépôt avec lequel on veut produire cette réaction. Si l'on opère dans un tube à essai, et que la quantité du gaz dégagé soit assez considérable, en inclinant ce tube au-dessus d'un autre tube à demi rempli d'eau de chaux, on déterminera par l'agitation un trouble plus ou moins abondant dû à la précipitation du carbonate de chaux. Si le gaz est très-abondant, il pourra éteindre une bougie. La solution chlorhydrique du carbonate de chaux (CaCl) rendue neutre par l'évaporation de l'acide en excès n'est pas précipitée par l'ammoniaque pure, exempte de carbonate d'ammoniaque ; elle est précipitée par les carbonates alcalins neutres, et si elle ne contient pas d'acide en excès, ou si cet acide est préalablement saturé par l'ammoniaque, l'oxalate d'ammoniaque fait naître un précipité d'oxalate de chaux insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique, soluble dans les acides minéraux. Les solutions des sels de chaux neutres sont aussi précipitées par une solution saturée de sulfate de potasse ou de soude, mais s'il n'y a que des traces de chaux, il faut ajouter de l'alcool, pour rendre le sulfate de chaux plus insoluble.

427. **Carbonate de magnésie**. — Sel blanc, léger, que l'on ne rencontre guère à l'état libre que

dans l'urine des herbivores. Il donne une efferves-cence vive par l'acide sulfurique dilué avec formation de sulfate de magnésie soluble. Ce sulfate additionné de chlorhydrate d'ammoniaque en suffisante quantité, puis de phosphate de soude et d'ammoniaque, produit du phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé (407). Les sels de magnésie sont précipités par les alcalis caustiques (hydrate de magnésie) et le précipité se dissout dans un grand volume d'une solution de chlorhydrate d'ammoniaque.

428. **Dosage de la chaux et de la magnésie.** — *Premier cas. Les deux sels sont dissous dans une liqueur neutre ou alcaline. Dosage de la chaux.* — Ajoutez d'abord au liquide assez de chlorhydrate d'ammoniaque pour que l'ammoniaque pure ne trouble pas la liqueur, puis une solution d'oxalate d'ammoniaque en grand excès pour faire passer la chaux à l'état d'oxalate insoluble, et la magnésie à l'état d'oxalate soluble. Couvrez le vase à précipité qui contient l'oxalate calcaire, maintenez-le pendant douze heures dans un endroit un peu chaud pour rendre la précipitation complète, et donner au précipité une cohésion suffisante qui l'empêche de traverser le filtre. Cela fait, versez d'abord le liquide sur un petit filtre de papier Berzélius bien lavé, puis faites tomber peu à peu sur ce filtre le précipité d'oxalate calcaire, lavez ce précipité avec de l'eau

distillée, tant que l'eau de lavage donne un résidu par l'évaporation. Desséchez le filtre, détachez du filtre sec le précipité d'oxalate de chaux, incinérez d'abord le filtre dans un creuset ou dans une capsule de platine, puis ajoutez l'oxalate calcaire mis de côté, chauffez-le graduellement au rouge vif, donnez un bon coup de feu pour faire passer à l'état de chaux caustique le carbonate de chaux produit tout d'abord. Le résidu de chaux caustique, mis au contact de l'eau, puis additionné de quelques gouttes d'acide chlorhydrique affaibli, ne doit pas faire effervescence, si tout l'acide carbonique a été dégagé.

Si vous ne disposez pas d'une source de chaleur suffisante pour produire ce résultat, dosez la chaux à l'état de carbonate de chaux ou de sulfate de chaux. Une simple lampe à alcool suffit pour transformer l'oxalate calcaire en carbonate. Le résidu de carbonate humecté d'eau distillée ne devra pas bleuir le papier de tournesol : cet effet indiquerait qu'une partie du carbonate de chaux a été réduite à l'état de chaux caustique. Pour faire passer cette chaux à l'état de carbonate, voici ce qu'il convient de faire : placez sur le résidu calcaire quelques petits fragments de carbonate d'ammoniaque, versez une solution de carbonate d'ammoniaque, laissez en contact, évaporez doucement à siccité au bain-marie ; enfin, chauffez graduellement à la température du rouge naissant. Recommencez cette opération tant que le poids de la capsule augmentera.

Cette méthode repose sur l'insolubilité de l'oxalate de chaux, sur sa décomposition en carbonate de chaux à une température rouge très-faible, et sur sa transformation complète en chaux caustique à une température élevée.

429. Pour doser la chaux à l'état de sulfate, chauffez l'oxalate calcaire avec du sulfate d'ammoniaque pur, dans un creuset de platine muni de son couvercle. Le résidu est du sulfate de chaux que l'on pèse après refroidissement sur l'acide sulfurique comme dans les cas précédents.

100 parties de carbonate de chaux correspondent à 56 parties de chaux caustique. 100 parties de sulfate de chaux anhydre correspondent à 41,18 parties de chaux caustique.

430. *Corrections.* — Quand la magnésie est abondante, le précipité entraîne toujours un peu de magnésie, ce dont il faut tenir compte dans des recherches précises. Pour cela, après avoir précipité la chaux par l'oxalate d'ammoniaque et abandonné le mélange au repos pendant douze heures, contentez-vous de verser la liqueur seule sur le filtre, par décantation, puis redissolvez le précipité d'oxalate de chaux un peu magnésifère dans l'acide chlorhydrique pur, ajoutez de l'eau distillée, puis un excès d'ammoniaque, enfin de l'oxalate d'ammoniaque. Laissez reposer douze heures dans un endroit chaud, recueillez l'oxalate calcaire exempt de magnésie sur le filtre qui a déjà reçu la première liqueur, et con-

tinuez l'opération comme il a été dit précédemment.

431. *Deuxième cas. Le mélange des deux sels est insoluble dans l'eau.* — Dissolvez peu à peu ce mélange avec de l'acide chlorhydrique étendu, de manière à éviter une effervescence trop vive si ce mélange contient des carbonates, évaporez à siccité pour chasser l'excès d'acide chlorhydrique, ajoutez du chlorhydrate d'ammoniaque pur, puis de l'oxalate d'ammoniaque, et continuez comme précédemment.

Si le mélange contient du phosphate de chaux et du phosphate de magnésie, dissolvez-le avec l'acide chlorhydrique étendu, filtrez pour séparer les matières organiques, lavez le filtre avec de l'eau distillée, ajoutez de l'ammoniaque jusqu'à l'apparition d'un précipité que vous redissoudrez à l'aide de quelques gouttes d'acide acétique, puis versez de l'oxalate d'ammoniaque pour précipiter la chaux à l'état d'oxalate. L'opération se continue comme dans le premier cas. L'oxalate calcaire entraîne de la magnésie, mais comme il n'est pas rigoureusement insoluble dans l'eau chargée d'acide acétique, ces deux effets se compensent assez exactement.

432. **Dosage de la magnésie.** — Les eaux mères et les eaux de lavage de l'oxalate de chaux provenant de l'une ou de l'autre des opérations précédentes retiennent la magnésie en dissolution. Pour en apprécier la quantité, précipitez-la à l'état

de phosphate ammoniaco-magnésien que vous porterez au rouge pour le peser à l'état de pyrophosphate de magnésie. Dans ce but, ajoutez aux eaux mères une solution de phosphate de soude pur, et de l'ammoniaque *en excès*, agitez le mélange à l'aide d'une baguette de verre, et laissez déposer le phosphate ammoniaco-magnésien en vase clos pendant un ou deux jours. Calcinez-le en vous conformant à ce qui a été dit à propos du dosage de l'acide phosphorique (413).

100 parties de pyrophosphate de magnésie correspondent à 36,04 parties de magnésie et 63,96 parties d'acide phosphorique anhydre.

433. **Dosage de la potasse et de la soude.** — Versez de l'eau distillée sur la matière organique carbonisée, ou sur le mélange salin qui en provient, et, sans filtrer ce mélange, additionnez-le de chlorure de baryum tant qu'il se produira un précipité, puis d'eau de baryte tant que le mélange n'offrira pas une réaction fortement alcaline. Filtrez alors pour séparer divers sels terreux, et les acides phosphorique et sulfurique précipités à l'état de sels de baryte, lavez le filtre avec grand soin pour en extraire tous les sels solubles. Versez dans cette nouvelle liqueur du carbonate d'ammoniaque et de l'ammoniaque caustique tant qu'il se produira un précipité. Filtrez et lavez bien le précipité : la liqueur ne contiendra plus que les chlorures alcalins et les sels am-

moniacaux ; évaporez-la doucement à siccité dans une capsule de platine, chauffez graduellement celle-ci au rouge faible pour volatiliser les sels ammoniacaux, en ayant le plus grand soin de ne pas chauffer à une trop haute température pour ne pas volatiliser les chlorures alcalins. Le résidu repris par l'eau cède à ce liquide les chlorures de sodium et de potassium ; filtrez la solution, évaporez-la à siccité après addition d'une ou deux gouttes d'acide chlorhydrique pour lui donner une légère réaction acide, et chauffez graduellement au rouge naissant. Le poids du résidu est celui des deux chlorures alcalins.

Pour doser la potasse, redissolvez ce résidu dans l'eau distillée, versez du bichlorure de platine tant qu'il se produit un précipité et que la liqueur n'est pas jaune ; ajoutez au liquide son volume d'alcool, laissez déposer le précipité de chlorure double de platine et de potassium pendant vingt-quatre heures, recueillez-le au bout de quelque temps sur un petit filtre que vous laverez à l'eau alcoolisée, et du poids du chlorure double bien desséché à 100° vous déduirez le poids du chlorure de potassium qu'il renferme. — Ce poids, retranché du poids total des chlorures alcalins, vous donnera le poids du chlorure de sodium.

100 parties de chlorure double de platine et de potassium ($KCl,PtCl^2$) contiennent 30,51 parties de chlorure de potassium. 100 parties de chlorure de

potassium correspondent à 63,17 parties de potasse anhydre (KO). 100 parties de chlorure de sodium correspondent à 53,02 de soude anhydre (NaO).

434. **Acide silicique ou silice.** — L'acide silicique n'existe qu'en très-minime proportion dans nos tissus ; on le retrouve dans les cendres à l'état de silicates solubles et insolubles. Pour le séparer, on ajoute au résidu de l'incinération de l'acide chlorhydrique de façon à rendre le mélange acide, on évapore à siccité et on chauffe le résidu vers 120 à 150° ; reprenant alors par l'eau distillée, la partie non dissoute contient la silice. Pour la purifier, on la fond dans une petite capsule de platine avec quatre fois son poids de carbonate de potasse sodé, on sursature peu à peu le produit fondu et dissous dans l'eau par l'acide chlorhydrique, on évapore à siccité, on chauffe vers 120° environ pour rendre l'acide silicique insoluble, puis, en reprenant le résidu par de l'eau distillée fortement acidulée par de l'acide chlorhydrique pur, la silice reste insoluble et parfaitement pure. Cette silice ne fond pas quand on la chauffe dans une perle de sel de phosphore (404) ; ce sel fondu au chalumeau, elle nage dans la masse liquide, sans s'y dissoudre, et ne se laisse dissoudre par aucun autre acide minéral que l'acide fluorhydrique.

435. **Gaz.** — En général, l'acide carbonique forme les 4/5 des *gaz de l'urine* ; l'oxygène est dans des proportions

assez variables, environ 1/6 du volume gazeux total. L'azote n'y figure guère que pour un centième. L'acide carbonique joue un rôle assez énergique dans la dissolution des phosphates terreux. La quantité des gaz de l'urine s'accroît chez les individus soumis à la marche. Divers travaux ont été publiés sur ce sujet (Lire Edm. Morin, *Journal de Pharmacie et de Chimie,* 1864, t. LXV, p. 396).

Fort rarement on a rencontré dans les *gaz de l'estomac* assez d'hydrogène et de gaz des marais pour les rendre inflammables. C'est particulièrement dans les cas de rétrécissement du pylore avec dilatation stomacale, en même temps qu'on constate une fermentation butyrique (F. Schultze, *Berlin. Klin. Wochensch.*, 1874).

436. Recherches diverses. — La plupart des sels métalliques se retrouvent dans l'urine, quand ils ont été administrés à une dose suffisante. L'arsenic, l'antimoine, le fer, le plomb, le mercure, sont assurément ceux dont la recherche est la plus fréquente.

Tout individu soumis à l'influence des vapeurs mercurielles ou des préparations de mercure (miroitiers, doreurs, apprêteurs de poils de lapin) émet une urine qui renferme du mercure. On en trouve dans l'urine des syphilitiques, dans celle des nourrices traitées par les préparations mercurielles dans l'intérêt de leurs nourrissons.

437. **Recherche du mercure.** — Pour rechercher des traces de mercure dans le lait, M. Personne conseille de faire passer dans ce liquide un courant de chlore jusqu'à ce que la matière caséeuse soit rendue friable, puis de filtrer à froid. Le chlore en excès est éliminé par un courant d'acide sulfureux ou par un sulfite, et le mercure précipité par un courant de gaz acide sulfhydrique, en ayant soin d'opérer dans un flacon bouché. Le précipité que l'on obtient est lavé à plusieurs reprises par décantation, réuni dans une petite capsule, enfin desséché au bain-marie. On introduit ensuite ce précipité dans un tube de verre peu fusible, fermé par un bout, on le recouvre de

chaux vive, on étire l'autre extrémité du tube. Ce petit appareil est chauffé au rouge en commençant par la chaux et en finissant par le précipité. Il se dégage des vapeurs mercurielles qui donnent du biiodure de mercure au contact de l'iode et une tache blanche ou grisâtre au contact d'une lame de cuivre bien décapée.

438. **Iode. Iodure de potassium.** — Pour déceler l'iode dans une urine, ajoutez à ce liquide froid de l'acide chlorhydrique étendu de manière à la rendre franchement acide au papier de tournesol, puis un ou deux grammes d'une solution d'amidon (un gramme d'amidon bouilli dans 50 grammes d'eau distillée), enfin, goutte à goutte, une solution d'hypochlorite de soude, en ayant soin de bien mélanger le tout par l'agitation. L'iode mis en liberté donnera de l'iodure d'amidon d'un beau bleu, ou tout au moins une teinte violette. Au lieu de la solution d'hypochlorite de soude (liqueur de Labarraque), on peut employer l'eau chlorée, le perchlorure de fer, et surtout l'acide azotique chargé de vapeurs nitreuses (par simple exposition au soleil). *Il faut avec beaucoup de soin éviter d'employer un excès de ces réactifs et n'opérer jamais que sur un liquide froid.*

Quand la quantité d'iode à mettre en évidence est très-faible, ou que l'acide urique, l'albumine et diverses matières organiques en dissimulent la présence, il vaut mieux évaporer le liquide avec 2 grammes de potasse caustique pure par litre. Le résidu de l'évaporation est chauffé au rouge faible pour amener la destruction de la matière organique, puis traité par l'eau distillée. C'est dans cette solution saturée par l'acide chlorhydrique étendu que l'on cherche au moyen de l'acide azotique nitreux, ou par l'un des autres réactifs précités, à produire de l'iodure bleu d'amidon, indice certain de la présence d'un iodure dans le liquide examiné.

Ce dernier procédé trouve surtout son application quand l'urine contient de la matière colorante de la bile, du sang, de l'albumine, etc.

439. **Brome. Bromure de potassium dans l'urine.** — Le brome est moins facilement décelé dans l'urine que l'iode ; mis en liberté par l'addition de quelques gouttes d'eau chlorée après acidification du liquide, il peut colorer l'empois d'amidon en orangé, mais cette réaction est infiniment moins sensible que celle de l'iode sur l'amidon, et ne se produit pas aussi rapidement.

Pour procéder à cette recherche quand le bromure est en très-petite proportion, il vaut mieux évaporer l'urine avec de la soude caustique dans une capsule de porcelaine chauffée au rouge faible pour détruire la matière organique, reprendre le résidu par l'eau froide, filtrer et agiter la liqueur avec de l'acide azotique nitreux et du sulfure de carbone. Ce dernier réactif dissout le brome mis en liberté, se colore en jaune, en orangé ou même en rouge orangé. On peut remplacer l'acide azotique par l'un des réactifs (439) déjà mis en usage pour mettre l'iode en liberté, et le sulfure de carbone par le chloroforme. Dans le cas où l'on emploierait de l'éther, c'est à la surface du liquide qu'on le retrouverait après un repos suffisant ; il faudrait employer de l'éther pur, encore ce réactif est-il moins avantageux que le chloroforme ou le sulfure de carbone. Ce traitement serait également applicable à la recherche du brome dans une liqueur séreuse, mais il vaudrait mieux précipiter la substance albumineuse tout d'abord par l'alcool ou par la chaleur, et n'opérer que sur le liquide privé d'albumine.

440. **Recherche du soufre.** — Le soufre est un élément de la cystine, de la taurine, des matières albuminoïdes. Il existe fréquemment dans les substances organiques à l'état de sulfates, parfois même de sulfures dans les matières organiques putréfiées.

Quand il existe à l'état d'élément organique, on démontre sa présence de la façon suivante : on mélange la matière organique avec de la soude caustique et de l'azotate de potasse, on fond le tout dans un creuset de porcelaine, on reprend le résidu par un excès d'acide chlorhydrique pur,

et dans la liqueur on verse un sel de baryum, le chlorure par exemple ; la présence du soufre est indiquée par la formation du sulfate de baryte insoluble dans l'acide chlorhydrique.

441. **Chlorate de potasse.** — Si l'on ajoute une petite quantité d'une solution d'indigo dans l'acide sulfurique à un liquide qui contient du chlorate de potasse de manière à le colorer légèrement en bleu, puis un peu d'acide sulfurique, enfin, goutte à goutte, une solution d'acide sulfureux ou d'un sulfite alcalin, la solution d'indigo se décolore instantanément, parce que l'acide sulfureux enlève de l'oxygène à l'acide chlorique mis en liberté en passant lui-même à l'état d'acide sulfurique.

Une goutte d'une solution saturée de chlorate de potasse que l'on fait tomber dans un mélange d'un volume d'acide sulfurique concentré et d'un demi-volume du solution à 1/5 de sulfate d'aniline, donne une belle coloration bleue. Une trace de chlorate est facilement décelée par cette réaction.

On apprécie la proportion de chlorate par le procédé suivant : on ajoute à la liqueur de l'azotate d'argent tant qu'il se forme un précipité, on filtre, on enlève l'excès d'argent par du carbonate de soude *pur*, on filtre de nouveau, puis on concentre la liqueur et les eaux de lavage, on évapore le résidu à siccité, on le chauffe au rouge, et l'on dose le chlore (391, 392). Ce procédé repose sur la solubilité du chlorate d'argent et sur l'insolubilité du chlorure de ce métal, ce qui permet de séparer par l'azotate d'argent le chlore des chlorures de celui des chlorates. En chauffant au rouge le résidu de l'évaporation de la liqueur débarrassée de son excès d'argent, on transforme en chlorures les chlorates alcalins qu'elle renferme, et du poids du chlore trouvé on peut conclure celui du chlorate correspondant.

442. **Fer.** — Les cendres de l'urine normale peuvent contenir une très-petite quantité de fer. On en trouve davantage si l'urine provient d'une personne qui prend des

préparations ferrugineuses, ou si du sang est mêlé à l'urine. Le fer existe toujours dans une notable proportion dans les cendres du sang. Presque toutes nos sécrétions en renferment des traces. La coloration brun-rougeâtre des cendres est un signe très-sensible de la présence du sesquioxyde de fer, ou d'un persel de fer.

Pour démontrer la présence du fer, on incinère la substance, on dissout les cendres dans de l'acide chlorhydrique pur, par conséquent incolore et exempt de fer. On filtre et on partage la solution en deux parties : dans l'une d'elles on verse une goutte d'acide azotique et l'on fait bouillir, ou bien on fait passer quelques bulles de chlore et l'on fait bouillir, puis on ajoute une solution de sulfocyanure de potassium. S'il y a du fer dans la liqueur, il se produit une magnifique coloration rouge de sulfocyanure de fer soluble dans l'éther. Cette coloration est d'autant plus sensible que le fer existe en plus grande abondance dans la liqueur *acide*.

Dans la seconde partie de la liqueur, que l'évaporation a rendue aussi peu acide que possible, on verse une solution de cyanoferrure de potassium (prussiate jaune), qui donne un beau précipité de bleu de Prusse, ou tout au moins une coloration bleue, si la quantité de fer est très-minime, tandis que le fer a besoin d'être peroxydé dans l'essai par le sulfocyanure de potassium, cette condition n'est pas nécessaire dans l'essai par le cyanoferrure.

Voir Phosphate de fer (441).

443. **Dosage des acides libres des liquides de l'organisme et de l'urine en particulier.** — La plupart de ces liquides sont très-faiblement acides, et l'on peut avoir besoin de se rendre compte dans le cours d'une maladie des variations de leur acidité. Dans ce but, on détermine le volume d'une solution alcaline d'un titre déterminé nécessaire à la saturation du liquide acide ; on se sert habituellement d'une solution très-étendue de soude caustique.

Pour titrer la solution de soude caustique, dissolvez 10

grammes d'acide oxalique pur, non effleuri, dans de l'eau distillée, et portez le volume de la solution à un litre. D'autre part, dissolvez de la soude caustique pure dans de l'eau distillée, de manière qu'en mélangeant un volume de la solution oxalique avec un volume de la solution sodique, le mélange soit sans action sur le tournesol.

Afin de vous en assurer, versez 10 centimètres cubes de liqueur oxalique dans un verre à précipité, ajoutez-y quelques gouttes de teinture de tournesol pour colorer le liquide en rouge, et placez le vase à précipité sur une feuille de papier blanc. Cela fait, remplissez une burette divisée en dixièmes de centimètre cube avec la solution sodique, et laissez couler cette liqueur goutte à goutte dans la solution oxalique, en agitant sans cesse cette dernière, jusqu'au moment où le mélange passe au bleu. Si la liqueur sodique produit ce résultat quand on a versé $7^{cc},8$, c'est qu'il faut ajouter à 78 volumes de cette liqueur sodique 22 volumes d'eau distillée pour faire 100 volumes d'un liquide alcalin qui sature exactement 100 volumes de solution oxalique. Un nouvel essai sur la liqueur alcaline doit confirmer cette épreuve.

444. La liqueur alcaline destinée au titrage étant exactement dosée, supposons qu'il faille en faire usage pour apprécier l'acidité d'un liquide, *de l'urine*, par exemple, à cause de la coloration habituelle de l'urine, la teinture de tournesol ne pourra servir à la colorer, comme elle a servi à colorer la solution oxalique, et comme elle servira d'ailleurs toutes les fois qu'il s'agira d'un liquide incolore.

Versez donc 100 cent. c. de cette urine dans un vase à précipité, laissez-y tomber goutte à goutte la liqueur alcaline au moyen de la burette graduée en dixièmes de centimètres cubes, et agitez sans cesse avec une baguette de verre pour rendre le mélange parfait. De temps en temps, faites tomber une goutte du mélange sur une feuille de papier de tournesol bleu ; tant que ces gouttes rougiront légèrement ce papier, continuez à verser de la liqueur sodique, d'autant plus prudemment que vous approcherez davantage

de la saturation. Assurez-vous aussi, à la fin de l'opération, que le papier de tournesol rougi passe à la couleur violacée, sans bleuir nettement ; alors l'opération est terminée. Il faut souvent deux ou trois essais pour atteindre le point précis de la saturation. La comparaison des volumes de liqueur alcaline employée dans ces essais indique les variations de l'acidité du liquide expérimenté.

L'urine des malades atteints d'affections fébriles (fièvre intermittente, pneumonie, rhumatisme aigu), est généralement plus acide que l'urine normale ; il faut tenir compte de la quantité d'urine émise, et de sa richesse en matières fixes.

445. **Dosage des alcalis libres ou carbonatés des liquides de l'organisme.** — Les variations dans l'alcalinité des liquides sont constatées à l'aide de la solution d'acide oxalique (10 grammes pour 1000 cent. c.) qui a servi à titrer la solution alcaline. On prend 10 ou 100 cent. c. du liquide à examiner, et l'on y verse goutte à goutte la solution oxalique contenue dans une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes, on cesse au moment où une goutte du mélange commence à rougir le papier de tournesol. Souvent l'urine est tellement alcaline qu'il vaut mieux se servir d'une solution oxalique contenant 20 grammes d'acide par 1000 cent. c., et même davantage. Du volume de la solution oxalique employé, on conclut le poids d'acide oxalique qui sature le volume de la liqueur soumise à l'examen. On rapporte à chaque observation les résultats obtenus à 1000 cent. cubes.

446. **Recherche de la quinine.** — Prenez 10 cent. c. d'urine, ajoutez-y 6 cent. c. d'éther pur, puis 10 gouttes d'ammoniaque ou mieux d'une solution de soude caustique à 1/6. Agitez vivement le tout et décantez l'éther. Cela fait, évaporez l'éther dans une capsule de porcelaine à une très-douce chaleur ; dissolvez le résidu dans l'eau acidulée d'acide sulfurique, enfin sur le résidu versez une ou deux gouttes d'eau chlorée, étalez-la sur toute la surface du résidu, puis

ajoutez quelques gouttes d'ammoniaque : à l'instant se produira une magnifique coloration vert-émeraude, caractéristique de la quinine. Un excès d'eau chlorée ou d'hypochlorite alcalin empêche que la réaction se produise ; il faut donc opérer avec beaucoup de précautions et mieux encore *se faire la main* avec une solution de sulfate de quinine.

Ce procédé est applicable aux urines ammoniacales qui contiennent du pus.

On peut encore ajouter au résidu laissé par l'éther, une goutte d'une solution de cyanoferrure de potassium, puis une ou deux gouttes d'eau chlorée, enfin terminer l'opération en portant dans la capsule une trace d'ammoniaque qui produit une coloration rouge-pourpre.

Ces réactions accusent facilement 5 centigrammes de sulfate de quinine dans un litre d'urine.

L'eau chlorée s'obtient en faisant passer un courant de gaz chlore lavé dans l'eau distillée. On peut remplacer l'eau chlorée par l'eau bromée que l'on prépare instantanément en faisant tomber quelques gouttes de brome dans l'eau distillée, de façon à laisser après l'agitation un léger excès de brome.

CYSTINE. — XANTHINE.

447. Cystine $C^6H^6AzS^2O^4$ (1). — Ce corps, éminemment remarquable par la proportion considérable de soufre qu'il renferme (26,58 p. 100) a été découvert par Wollaston dans un calcul. Ces calculs sont fort rares et presque entièrement formés par cette matière ; ils sont légèrement jaunâtres, translucides comme de la vieille cire végétale ; leur cassure offre ordinairement une structure rayonnée, due à des aiguilles cristallines d'un éclat gras, dis-

(1) $C^6H^7AzS^2O^4$ d'après quelques auteurs allemands.

posées autour d'un centre commun. Ils sont assez facilement rayés par l'ongle.

Pure, la cystine est incolore, inodore, insipide, insoluble dans l'eau et dans l'alcool. J'ai déterminé la densité de la cystine à la température de 0°; cette densité = 1,6685. Elle a été obtenue sur $0^{gr},906$, de cystine deux fois cristallisée dans l'ammoniaque et d'une pureté parfaite. Elle se dissout bien dans les acides minéraux, surtout dans l'acide chlorhydrique, avec lequel elle forme une combinaison que l'eau dédouble en cystine libre et en sel acide. Elle se combine avec l'acide azotique, se dissout dans l'acide oxalique, mais reste indissoute dans l'acide acétique.

Les alcalis fixes la dissolvent ainsi que leurs carbonates, l'ammoniaque caustique la dissout très-bien, mais le carbonate d'ammoniaque ne la dissout pas. Aussi se sert-on de l'acide acétique pour l'isoler de ses solutions alcalines, et du carbonate d'ammoniaque pour la précipiter de ses solutions acides. L'évaporation lente à l'air de sa solution dans l'ammoniaque la fait déposer sous la forme de *prismes ou de tables à* 6 *côtés* (*fig.* 67, 68), qui peuvent très-difficilement la faire confondre avec l'acide urique qui revêt quelquefois cette forme.

Si l'on verse une solution de cystine dans l'ammoniaque sur une lame de verre et qu'on la recouvre d'une cloche, la cystine se dépose, à mesure que l'ammoniaque se volatilise, sous des formes variées

où prédominent l'hexagone régulier et ses modifications (*fig.* 68 *a, a*). L'évaporation se fait-elle plus rapidement, on observe quelquefois, surtout avec de la cystine brute, les formes irrégulières (*b,b fig.* 68).

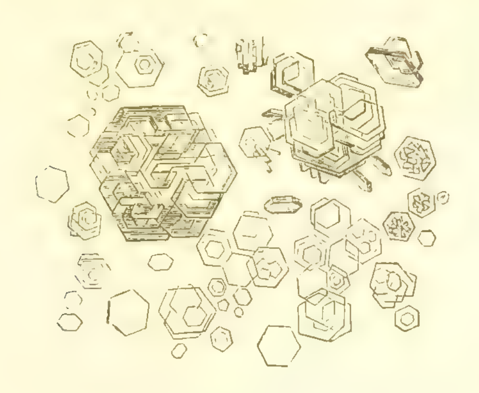


Fig. 67. — Cystine.

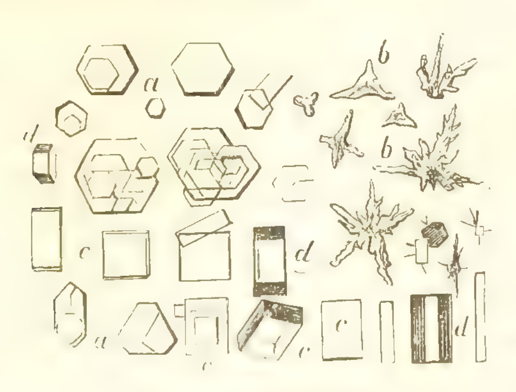


Fig. 68. — Cystine.

Les formes *d,d* représentent le prisme hexagonal vu perpendiculairement à son grand axe. *c,c,c*, sont des plaques carrées ou rectangles d'une grande minceur très-fréquents avec la cystine pure.

448. *Extraction.* — Pour extraire la cystine des calculs ou des sédiments urinaires, on broie ces substances, puis on les soumet à l'action de l'ammoniaque caustique. La solution ammoniacale filtrée, abandonnée à l'air, dépose des cristaux de cystine. Un courant d'acide carbonique ou l'acide acétique la précipiterait beaucoup plus rapidement. — Si elle était mélangée avec une grande quantité de phosphates terreux et d'urates, l'eau bouillante enlèverait ces derniers, et, à l'aide de l'acide acétique bouillant, il serait facile de dissoudre les phosphates. Il ne resterait plus qu'à faire cristalliser le résidu dans l'ammoniaque : les cristaux sont d'autant plus nets qu'ils se sont formés plus lentement.

Les réactions suivantes peuvent encore caractériser la cystine :

Chauffée seule sur une lame de platine, elle brûle sans entrer en fusion, avec une flamme bleue-verdâtre, en dégageant une odeur piquante caractéristique et laisse un résidu de charbon très-volumineux.

Chauffée avec une solution de potasse caustique contenant en dissolution du protoxyde de plomb, elle cède son soufre qui passe successivement à l'état de sulfure de potassium et de sulfure de plomb : ce dernier colore la liqueur en noir.

Chauffée avec quelques gouttes de potasse ou de soude caustique sur une lame d'argent, elle cède son soufre à l'alcali, et laisse une tache noire de

sulfure d'argent. Ces deux dernières réactions sont aussi produites par l'albumine et ses congénères, mais à un bien moindre degré.

Dissoute à chaud dans une solution de potasse caustique concentrée, elle donne une solution qui, étendue d'eau et additionnée de nitroprussiate de soude, se colore en violet.

Chauffée avec de l'acide azotique, dans les conditions décrites pour produire la murexide avec l'acide urique, elle donne un résidu rouge brun, mais l'addition de l'ammoniaque à ce résidu ne développe pas la belle coloration pourpre de la murexide (262).

L'urine qui contient de la cystine est ordinairement pâle, elle a souvent une odeur sulfhydrique et ammoniacale. Ces caractères peuvent faire soupçonner la présence de la cystine dans le sédiment et de calculs dans la vessie (W. Roberts).

449. Xanthine $C^{10} H^4 Az^4 O^4$. — On nomme aussi ce corps *d'oxyde xanthique*, *acide ureux*, parce que sa formule ne diffère de celle de l'acide urique que par deux équivalents d'oxygène. On a trouvé la xanthine dans des calculs urinaires d'une très-grande rareté ; on a constaté sa présence dans l'urine humaine surtout chez les leucémiques, dans le cerveau, la rate, le foie et le pancréas du bœuf, dans le thymus du veau, dans les foies atteints de cirrhose et dans certaines tumeurs de la rate.

Pure, la xanthine est une matière amorphe, blanchâtre, qui prend sous la pression de l'ongle l'éclat

de la cire. Elle est peu soluble dans l'eau bouillante 1/1178, et l'eau froide n'en conserve que 1/14500 de son poids. Cette solution est précipitable par le sublimé quand elle contient encore 1/30000 de son poids de xanthine. Ce corps est insoluble dans l'alcool et dans l'éther; il se dissout bien dans les alcalis et l'ammoniaque caustiques, les acides précipitent la xanthine de ses solutions alcalines. Soluble également dans les acides azotique et sulfurique, elle se dépose quand on sature ces acides par un alcali. L'azotate et surtout le chlorhydrate de xanthine, qui est plus stable, peuvent cristalliser et donner des groupes de cristaux très-fins, 100 p. de xanthine donnent 122,81 de chlorhydrate.

La solution de xanthine dans l'acide azotique donne par l'azotate d'argent un précipité qui est soluble à chaud et dépose des aiguilles microscopiques pendant le refroidissement.

La solution de xanthine dans l'ammoniaque est précipitée par la solution d'azotate d'argent dans l'ammoniaque ($C^{10}H^4Az^4O^4$, $2AgO$) et le précipité n'est pas soluble dans un excès d'ammoniaque.

La solution ammoniacale de xanthine est précipitée par le chlorure de zinc, par l'acétate de plomb.

Un caractère des plus importants à connaître, le plus caractéristique de tous, consiste à faire réagir à chaud de l'acide azotique sur un fragment de xanthine; la dissolution s'effectue, et, quand l'acide est évaporé, le résidu est jaune, tandis qu'avec l'a-

cide urique le résidu devient rouge (262). Ce résidu jaune ne rougit pas au contact de l'ammoniaque, mais la potasse caustique lui donne une coloration orangée, qui passe au rouge violacé quand on élève la température.

Si l'on place dans un verre de montre du chlorure de chaux et de la soude caustique liquide, et par-dessus ce mélange quelques granules de xanthine, il se produit autour de ces granules une auréole d'un vert foncé qui passe ensuite au brun et finit par disparaître (Hoppe-Seyler).

On peut extraire la xanthine à l'état de pureté des calculs qu'elle forme presque toujours à elle seule en traitant ceux-ci par l'ammoniaque, laissant évaporer la solution ammoniacale ou la saturant par l'acide acétique.

La xanthine n'a été obtenue qu'en si petite quantité de l'urine normale (un gramme sur 300 kilogrammes) que je ne crois pas devoir décrire ici les procédés qui ont donné ce résultat.

SÉDIMENTS URINAIRES.

450. Dans le plus parfait état de santé, l'urine la plus limpide, laissée en repos pendant quelques heures, dépose un léger nuage composé de débris de cellules épithéliales provenant de la membrane muqueuse qui tapisse les conduits urinaires. Dans l'état pathologique on y rencontre un grand nombre

de produits organisés dont les formes sont seulement appréciables au microscope (globules de sang, de pus, spermatozoïdes), et divers sels cristallisés ou amorphes.

Souvent le sédiment urinaire reste en suspension et ne se rassemble qu'imparfaitement au fond du vase, surtout quand le sédiment est en minime quantité. L'addition de quelques gouttes d'acide acétique facilite beaucoup la précipitation du sédiment et tout particulièrement la formation des cristaux d'oxalate de chaux.

L'urine absolument limpide au moment de la miction abandonne souvent en se refroidissant un limon plus ou moins épais, jaunâtre, plus souvent rosé, briqueté, parfois d'un rouge vif (*fig.* 47) : ce sont des urates et surtout de l'urate de soude qui se redissolvent quand on élève la température du liquide. Ces dépôts rougeâtres décèlent d'ordinaire *un état fébrile*, et s'observent souvent dans les urines chargées de matières fixes dans le rhumatisme aigu et la pneumonie. Ces urines récemment émises rougissent le papier bleu de tournesol. Elles sont ordinairement peu acides.

Ce dépôt revêt souvent une forme cristalline très-appréciable à l'œil nu ou à la loupe : il augmente de volume quand on abandonne l'urine à elle-même dans un endroit frais pendant un ou deux jours. Les urates, incolores par eux-mêmes, fixent la matière colorante en se déposant. On avait donné le

nom d'*acide rosacique* (Prout) à cette matière rosée si intimement unie à l'acide urique et surtout à l'urate de soude, mais l'alcool enlève partiellement à l'acide urique et aux urates acides cette matière colorée, sans dissoudre sensiblement l'acide urique ni ses sels ; ce n'est donc pas là un principe particulier, mais un mélange, une sorte de teinture des urates par un principe coloré (Voir p. 265 et suiv.).

451. Dans les urines acides, on trouve surtout des urates dans les sédiments. Dans les urines alcalines on constate plus particulièrement la présence du phosphate ammoniaco-magnésien, du phosphate de chaux tribasique, de l'urate d'ammoniaque et même celle du carbonate de chaux. L'urine presque neutre peut contenir en dissolution du carbonate et du phosphate de chaux à la faveur de l'acide carbonique dont elle est chargée ; aussi, dès qu'on la chauffe, cette urine se trouble et dépose ses sels ; il ne faut pas confondre ce dépôt avec l'albumine, car l'addition de quelques gouttes d'acide acétique le fait promptement disparaître.

Certaines urines acides déposent spontanément de nombreux cristaux de phosphate bibasique de chaux.

L'urine donne d'ailleurs des sédiments de nature différente, suivant qu'elle est ancienne ou récente, acide ou alcaline, émise depuis quelques minutes ou quelques heures.

L'urine encore acide et limpide au moment de la

miction, peut devenir peu à peu alcaline dans les heures suivantes et déposer du phosphate ammoniaco-magnésien, du phosphate de chaux cristallisé ou amorphe.

452. Si l'on abandonne de l'urine au repos dans un verre conique, un verre à vin de Champagne par exemple, en décantant le liquide transparent qui surnage le sédiment, et examinant celui-ci au microscope, on pourra distinguer :

a. *Des produits organisés* : globules rouges du sang, leucocytes, spermatoïdes, entozoaires, cellules épithéliales, cylindres rénaux, gouttelettes graisseuses, filaments fibrineux, pigment biliaire, ferments, vibrions.

b. *Des cristaux* : 1° d'*acide urique* coloré en jaune, en jaune orangé, ou en rougeâtre, sous les formes représentées pages 333-336 ;

2° D'*urate d'ammoniaque* sous la forme de boules hérissées de pointes, comme le fruit du *datura stramonium* (*fig.* 46) ; d'*urate de soude* (*fig.* 35, 36, 47) ;

3° De *phosphate ammoniaco-magnésien* en gros prismes (*fig.* 63, 64) ;

4° De *phosphate de chaux bibasique* (*fig.* 61, B) ; ces deux phosphates sont solubles dans l'acide acétique ;

5° D'*oxalate de chaux*, insolubles dans l'acide acétique, en octaèdres présentant la forme d'enveloppe de lettre, soluble dans l'acide chlorhydrique (*fig.* 65) ;

6° D'*acide hippurique* en longues aiguilles, ou en prismes taillés en biseaux aux extrémités (*fig.* 49) ;

7° De *cystine* en tables hexagonales solubles dans l'ammoniaque (*fig.* 68) ;

8° De *tyrosine* en granules grisâtres de structure rayonnée ;

9° D'*indigo* provenant du dédoublement de l'indicane (*fig.* 37).

c. Des sels amorphes : urates, phosphates, carbonates, oxalate.

Dans ce mélange l'acide azotique et l'ammoniaque mettront hors de doute l'existence de l'*acide urique* (262). Un simple traitement par l'eau bouillante (300 fois environ le poids du sédiment) dissout les urates, et laisse les éléments insolubles. La liqueur filtrée, concentrée, additionnée d'acide acétique, dépose en quelques heures des cristaux d'acide urique.

La partie non dissoute par l'eau cède à l'acide acétique les phosphates ; l'oxalate calcaire reste indissous. Si le mélange contenait du *carbonate* de chaux, l'acide acétique donnerait lieu à une effervescence, due au dégagement de l'acide carbonique. L'acide phosphorique des *phosphates* dissous dans l'acide acétique sera mis en évidence à l'aide des réactions du § 401. La *chaux* et la *magnésie* seront constatées d'après les données des §§ 405, 406, 410, 429, enfin l'*oxalate de chaux*, comme il est dit § 418 et suiv.

453. **Fibrine.** — L'urine peut contenir de la fibrine coagulée quand elle renferme du sang en quantité un peu notable ; la fibrine entraîne au fond du vase des globules rouges que l'on reconnaît au microscope. Quelquefois la fibrine flotte au sein de la masse liquide ; fort rarement elle existe sans globules sanguins, le plasma du sang ayant transsudé seul ; ces derniers faits ne paraissent guère avoir été observés qu'à l'Ile-de-France. Cette fibrine se coagule au sortir de la vessie, comme si elle était le résultat d'un dédoublement de la plasmine, sem-

blable à celui que l'on observe dans le liquide pleural et plus rarement dans celui de l'hydrocèle de la tunique vaginale.

454. **Matières grasses**. — L'examen microscopique en révèlera l'existence. Un traitement par l'éther et par l'alcool concentré bouillant dépouillera le sédiment desséché des corps gras qu'il renferme. L'urine abandonnée à elle-même dans un tube de verre, dans un milieu un peu chaud, se recouvre souvent à sa surface de globules graisseux (Voir p. 396 et suiv.).

455. **Cellules épithéliales de la vessie et du vagin**. — Les dépôts urinaires contiennent fréquemment des débris de cellules épithéliales provenant des reins, des uretères ou de l'urèthre. Ces éléments sont très-nombreux quand les membranes dont ils proviennent sont le siége d'une inflammation aiguë ou chronique. La présence d'un calcul est une cause continue d'irritation qui rend cette élimination plus rapide.

Ces deux épithéliums ont une grande ressemblance, néanmoins avec un peu d'habitude il est assez facile de les distinguer l'un de l'autre. La chose est importante, puisqu'il est infiniment probable que la cellule épithéliale du vagin ne se trouve que dans une urine de femme. Il se présente aussi un assez grand nombre de cas où l'épithélium ca-

ractéristique du vagin fait absolument défaut dans une urine de femme, précisément quand il n'existe aucun état catarrhal. La distinction de ces deux épithéliums n'est pas toujours aussi nette que l'indique la figure 69, tantôt parce que ces épithé-



Fig. 69. — A. Épithélium du vagin. — B. Épithélium de la vessie.

liums ont trop longtemps séjourné dans l'urine, tantôt parce que l'urine est alcaline ou trop profondément modifiée dans ses qualités. La cellule épithéliale du vagin est assez généralement plus mince, à contours plus fins et surtout *à noyau plus petit* que la cellule épithéliale de la vessie (A, *fig.* 69).

Si cette indication peut dans une foule de cas aider à distinguer l'urine d'une femme de l'urine d'un homme, *il ne faut user de ce caractère qu'avec la plus extrême prudence.* Par contre, on peut rencontrer des spermatozoïdes dans une urine de

femme sans qu'il soit besoin que j'en explique ici la cause toute naturelle.

Polype du trigone vésical. — L'urine d'un malade renfermait en grand nombre les éléments anatomiques de la figure 70. Ces éléments (des cel-

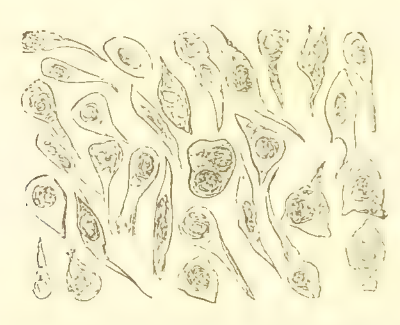


Fig. 70. — Cellules épithéliales d'un polype du trigone vésical.

lules épithéliales) sont ceux d'un polype que l'on n'observe que dans le trigone vésical. L'extraction de ce polype fut facile et ne donna lieu à aucun accident (Consultez sur ce sujet les *Leçons sur les humeurs* de M. Ch. Robin, 2e édit. Paris, 1874, p. 847-851).

456. **Kyestéine**. — On nomme kyestéine (κύησις, accouchement) la pellicule ou le simple nuage blanchâtre qui apparaît peu à peu à la surface de l'urine des femmes enceintes. Ce trouble s'observe bien dans un tube de verre, après un à trois jours, suivant la température. On y trouve des globules de matières grasses, des vibrions, des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien, une substance amor-

phe mucilagineuse qui semble le résultat de la dissolution des détritus épithéliaux. Il n'y a d'ailleurs aucun principe particulier dans cet état de l'urine qui ne saurait servir à diagnostiquer une grossesse, puisqu'on le rencontre assez fréquemment dans l'urine de l'homme.

457. **Prétendu mucus de la vessie** (1). — Abandonnée à elle-même pendant quelques heures, l'urine, même dans l'état de santé le plus parfait, dépose toujours un nuage légèrement blanchâtre, floconneux, formé par des débris de cellules épithéliales provenant de la vessie, et souvent par des sels (urates, oxalate de chaux) en suspension. C'est à ce nuage qu'on a donné le nom de mucus de la vessie, et bien à tort, car, dans l'état de santé parfait, l'urine filtrée et récente n'est nullement troublée par l'acide acétique et ne contient pas de mucine.

De longues observations me font conclure que toutes les fois que l'urine, même franchement acide, est troublée par l'acide acétique, si léger que soit ce trouble, on est en droit d'espérer, en laissant l'urine reposer dans un verre conique, de trouver au fond du verre quelques leucocytes. De plus, si cette urine se trouble à chaud, on a bien les trois caractères du pus : 1° les leucocytes (*fig.* 71) ; 2° le trouble produit par la chaleur ; 3° le trouble produit

(1) *Bulletin de Thérapeutique*, 30 août 1876.

à froid, par l'acide acétique dans le liquide filtré.

J'ai fréquemment affirmé la présence du pus, par ce seul caractère : *un trouble produit, à froid, par l'acide acétique*. Ce trouble est souvent difficile à



Fig. 71. — Leucocytes.

voir, autrement que sur une surface noire ; il ne donne lieu à aucun dépôt floconneux. Je ne parle ici que des cas douteux ; car, si les leucocytes sont abondants, la présence de l'albumine coagulable devient facile à mettre en évidence, et le trouble produit par l'acide acétique est des plus nets et des plus faciles à manifester en un court espace de temps.

L'acide acétique peut donner lieu à une séparation de l'acide urique ; dans ce cas rare une légère élévation de la température, au lieu d'augmenter le trouble, le ferait disparaître.

Le mot *mucus de la vessie* n'a d'autre sens, à mon avis, que celui de présence du *pus dans la vessie*. Quand l'urine est déjà putréfiée dans la vessie, comme cela arrive fréquemment chez les calculeux, son alcalinité augmente la viscosité du liquide, les globules de pus sont distendus, en partie

dissous, le liquide prend une consistance visqueuse, il se trouble par l'acide acétique : le précipité est de la pyine et non pas de la mucine.

458. **Sang.** — La forme caractéristique des globules rouges (*fig.* 72) du sang disparaît assez vite



Fig. 72. — Hématies du sang.

dans l'urine normale, plus vite encore dans l'urine alcaline et quand la température est élevée : ils se gonflent, leur dépression centrale s'efface, leur matière colorante se dissout. Les hématies gonflées et décolorées diffèrent des leucocytes par l'absence de granulations ; ordinairement elles sont encore plus petites que les leucocytes. Quand les hématies abondent, elles se superposent quelquefois à la façon des pièces d'une pile de monnaies ; souvent elles sont crénelées sur les bords ; ce dernier effet peut résulter d'un commencement de dessiccation sur le porte-objet du microscope (Lire les pages 88-92, 100-103).

Pus. — Lire les pages 289-295 et le § 457.

459. **Tubuli, tubes urinaires, cylindres hyalins.** — Sous ces noms on désigne des élé-

ments anatomiques (*fig.* 73) plus ou moins régulièrement cylindriques, venant du rein et le plus ordinairement observés dans le sédiment urinaire



Fig. 73. — Tubes urinaires avec leucocytes et cellules épithéliales du bassinet.

pendant la maladie de Bright. Tantôt ces tubes sont d'une transparence parfaite, formés par une membrane dépourvue en totalité ou à peu près de toute trace d'épithélium, n'apparaissant bien sous le microscope qu'en projetant un peu d'ombre sur le porte-objet du microscope ; on les nomme *cylindres hyalins*. Tantôt ces tubes sont chargés d'épithélium sur toute (*c,c*) ou sur une faible partie de (*d,d*) leur surface; parfois même ils servent de support à des cellules graisseuses. Enfin, dans un grand nombre de cas, ce sont des cylindres pleins, de dimensions variées, plus ou moins granuleux à leur surface, assez souvent de couleur jaune pâle, comme cireux, que l'on considère comme un exsu-

dat fibrineux. A ces tubes s'ajoutent fréquemment des globules rouges du sang, des leucocytes (*b*,*b*) quelques tractus fibrineux, de l'épithélium du bassinet, (*a*,*a*,*a*) et des globules graisseux.

Ces tubes ne se rencontrent pas dans toutes les urines albumineuses ; on les observe, mais ordinairement en très-petit nombre, dans quelques autres affections ; aussi l'apparition de quelques rares tubes dans un sédiment urinaire n'est pas le signe certain d'une maladie de Bright.

460. **Larves du Bilharzia hœmatobia.** — On rencontre souvent en Égypte et au Cap de Bonne-Espérance, dans les veines, dans le sang et dans la plupart des tissus un ver qui a reçu les noms de *Bilharzia hœmatobia*, *Thecosoma hœmatobium*, *Distoma hœmatobium* (Bilharz), *Schistosoma hœmatobium* (Weinl.).

Il est décrit dans les traités d'histoire naturelle (1).

Je figure ici (*fig.* 74) les œufs de ce ver tels que je les ai observés dans l'urine d'un Français devenu fort anémique et qui revenait du Caire.

Cette urine, de densité normale, était trouble ; elle était rendue dans la proportion ordinaire. Elle con-

(1) Consultez : C. DAVAINE, *Traité des Entozoaires*. Paris, 1860. — WILLIAM ROBERTS, *A practical Treatise on urinary and renal Diseases including urinary deposits*. London, 1872. — CLAUSS, *Zoologie*, traduite par Moquin-Tandon, Paris, 1878, p. 292.

tenait de l'albumine (la proportion s'en est élevée jusqu'à 3gr,52 par kilogramme), des hématies et des leucocytes. Les globules rouges étaient presque méconnaissables et en grande partie dépouillés de leur

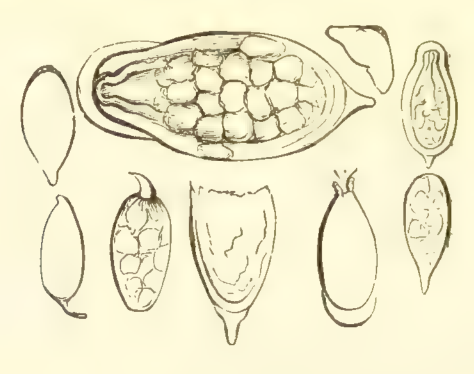


Fig. 74. — Œufs du Bilharzia hœmatobia provenant de l'urine.

matière colorante. J'ai examiné cette urine à trois reprises, à un mois d'intervalle; la proportion de l'albumine tombait à 0gr,19 après que le malade eût pris de l'iodure de potassium à dose assez élevée, en même temps que les œufs du *Bilharzia* devenaient très-rares dans l'urine.

Les médecins anglais ont d'assez fréquentes occasions de traiter des malades minés par ce ver, dont les œufs s'accumulent en grand nombre dans les veines de la muqueuse de la vessie, des uretères et du gros intestin, où ils provoquent des hémorrhagies.

461. **Vibrions.** — L'urine qui contient des vibrions ne s'éclaircit jamais par le repos; elle conserve toujours un aspect louche, que la filtration (au papier double ne lui

enlève pas aisément. Elle louchit quand on la fait bouillir et souvent dépose des phosphates terreux ; aussi, même après une addition d'acide acétique, elle reste un peu louche.

Ces vibrions sont tantôt de simples points ou de simples articles (*fig.* 75) animés de mouvements assez ra-



Fig. 75. — Vibrions.

pides, tantôt ils sont formés par deux ou un plus grand nombre d'articles placés bout à bout, disposés en ligne droite, ou en ligne courbe, parfois en spirale. En général, plus ils sont de formes compliquées, moins ils se meuvent.

Beaucoup d'urines très-franchement acides contiennent des vibrions, particulièrement les urines qui renferment des petites quantités de pus provenant de l'urèthre.

Les naturalistes sont loin d'être d'accord sur le classement de ces êtres ; d'après Clauss (*Zoologie*), on doit les ranger avec les Algues et les Champignons, tandis que d'autres savants les classent au rang des animaux.

Sarcine. — On désigne sous le nom de sarcine (*Sarcina ventriculi*, Goodsir, *Merismopœdia ventriculi*, Ch. Rob.), une algue consistant en masses cubiques ou prismatiques composées de 8, 16, 64 cellules cubiques dont chaque face est ordinairement divisée en quatre saillies par deux lignes disposées en croix. Les angles sont parfois tellement

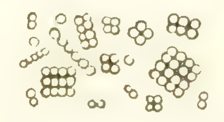


Fig. 76. — Sarcine.

mousses, que l'aspect de la sarcine est celui de la figure 76. J'ai dessiné celle-ci à un assez faible gros-

sissement (120 diamètres); je l'avais rencontrée dans un liquide encéphalo-rachidien, écoulé par le nez à la la suite de la déchirure de l'ethmoïde (page 228). On en observe parfois des quantités assez considérables dans les fèces des diarrhées chroniques. On peut la rencontrer dans l'urine (où je n'en ai jamais vu); il faut prendre garde de confondre l'urate de soude (*fig.* 36) avec la sarcine.

462. **Ferments.** — Dans quelques urines non sucrées on observe des cellules de ferment, de forme sphérique ou ellipsoïdale, d'une transparence parfaite, que l'on ne distingue souvent avec netteté qu'en projetant un peu d'ombre sur le porte-objet du microscope. Tantôt ces cellules sont isolées, tantôt et le plus souvent elles sont placées bout à bout, en nombre variable. Ces mêmes cellules se rencontrent dans les urines sucrées, souvent à peine sucrées; très-fréquemment on constate en même temps de nombreux cristaux d'oxalate de chaux.

Quand ces cellules se montrent dans des urines qui ne contiennent ni glycose ni inosite, elles se développent et prennent les diverses formes de la figure 77; l'urine reste

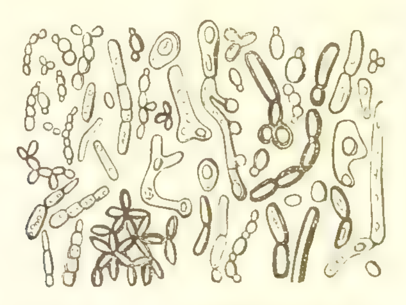


Fig. 77. — Ferment urinaire.

acide pendant plusieurs jours, et le développement régulier de ces cellules cesse dès que l'urine se putréfie et devient ammoniacale. Avant que l'alcalinité se manifeste, l'urine est recouverte par une couche blanche, où l'on trouve les divers éléments de la figure 77. Vient-on à prendre une mince parcelle de cette couche mycodermique

et à la porter sur une urine exempte de ces spores, elle donne lieu à un développement de cellules semblables à celles de l'urine mère. L'examen de la figure montre des éléments variés que je considère comme autant de formes diverses d'un même germe, variables avec la composition du liquide dans lequel elles se développent et la température ambiante.

J'ai rencontré dans une urine le mycélium (*fig.* 78) ; j'ai pensé tout d'abord qu'il provenait d'une moisissure de la



Fig. 78. — Ferment urinaire.

bouteille ou du bouchon ; transporté dans une urine exempte de toute production analogue, je l'ai vu se transformer et donner lieu à tous les éléments de la figure 77. Parmi ceux-ci, il faut remarquer des cellules allongées, placées bout à bout, à parois très-épaisses, paraissant constituées par une double membrane dont l'extérieure

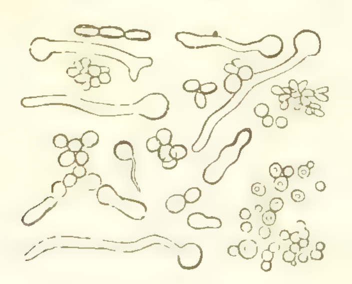


Fig. 79. — Ferment d'urine sucrée.

est la plus épaisse, lesquelles ne se produisent qu'au troisième ou au quatrième jour.

La figure 79 est le ferment observé plus particulière-

ment dans les urines diabétiques. Pendant l'été, il se multiplie avec une prodigieuse rapidité, l'urine sucrée en est surchargée au bout d'un petit nombre d'heures. Ces cellules décomposent le sucre, le transforment en alcool et en acide carbonique ; si le flacon est fermé depuis quelques heures et la température assez élevée, le bouchon est projeté au loin, et la distillation du liquide donne de l'alcool. Vient-on à semer ce ferment dans une urine normale, il donne les formes de la figure 77.

D'où proviennent ces cellules de ferment dans l'urine tout récemment émise ? Je suis tout disposé à croire qu'il en existe normalement dans la vessie chez quelques individus ordinairement rangés par les médecins dans la classe des hypochondriaques. Chez les diabétiques, le gland et le prépuce sont souvent le siége d'un travail inflammatoire ; on trouve dans les liquides qui ont eu le contact de ces organes des vibrions et des cellules de ferment ; on peut donc supposer que les spores ont gagné la vessie de proche en proche. Le même mécanisme pourrait être invoqué pour les urines non sucrées, où la proportion des cellules de ferment est toujours extrêmement faible au moment de la miction.

La transformation des cellules de ferment n'est pas admise par M. Pasteur ; elle est défendue par MM. Turpin, Trécul, Tulasne, Ch. Robin. On pourra consulter sur ce point les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1878, t. LXXXVI, p. 52, 54, 56, 90, 435.

Quand les cellules de ferment ont leur forme primordiale, celle de cellules sphériques ou ellipsoïdales, elles sont parfois confondues (si elles sont isolées) avec des leucocytes ou des hématies gonflées. Un examen attentif évitera cette erreur ; d'une part, ces cellules sont généralement plus petites que les éléments anatomiques précédents ; d'autre part, elles sont brillantes, sans dépression centrale ni noyau ; à quelques-unes d'entre elles on voit accolée une jeune cellule sphérique de plus petite dimension. Quand les cellules sont placées bout à bout en grand nombre, le doute n'est plus possible.

Les descriptions données de ces divers ferments par les botanistes sont trop peu d'accord entre elles pour que je les reproduise ici.

463. Marche a suivre pour étudier une urine. — Constater : la *transparence*, la *couleur*, l'*odeur*, la *réaction au papier de tournesol*, la *densité*, le *poids des matières fixes* et celui des *sels*.

Étudier à part le *sédiment* (*acide urique*, *urates*, *sang*, *pus*, *tubuli*, *indigotine*, *spermatozoïdes*, *épithéliums*, *phosphates*, *pigments divers*, *oxalate calcaire*, *matières grasses*, *champignons*).

Filtrer l'urine pour y rechercher l'*albumine*, le *sucre* (glycose), l'inosite.

Rechercher les pigments divers (les *pigments biliaires* proprement dits et le *pigment rouge hépatique*), les *acides biliaires*, l'*indicane*.

L'*inosite*, la *quinine*, l'*acide phénique*, l'*acide salicylique*, le *fer*, l'*iode*, le *brome*, sont l'objet d'un examen spécial.

Doser à part l'*urée*, l'*acide urique*, l'*acide hippurique*, l'*albumine*, le *sucre*, la *créatine*.

CALCULS URINAIRES.

464. Les *pierres*, les *calculs* (*calculus*, petit caillou), les *graviers* que l'on trouve dans la vessie, les reins, les uretères, l'urèthre, la prostate, le prépuce, ont une composition chimique variable, mais toujours ils sont formés par les éléments naturels

ou pathologiques de l'urine, comme les sédiments de l'urine. Ils ne sont, en effet, le plus souvent que des agglomérations des dépôts urinaires.

Souvent très-petits, comme des grains de sable, ils sont rejetés avec l'urine sans douleur et en nombre plus ou moins considérable ; d'autrefois plus volumineux, comme des graviers, ils sortent encore spontanément, mais en causant une douleur vive, produite par la déchirure des voies urinaires. Enfin, ils sont si volumineux qu'ils ne peuvent plus être extraits qu'au moyen d'opérations chirurgicales, la taille et la lithotritie. Quelques calculs pèsent plus d'un kilogramme. Les calculs de 5, 10, 15 grammes sont quelquefois réunis en assez grand nombre dans la même vessie, dans le même rein, avec de nombreux graviers beaucoup plus petits.

L'apparition de quelques graviers dans l'urine doit faire craindre pour l'avenir la production de calculs; la connaissance de la nature chimique de ces graviers guidera le médecin sur le choix du traitement qui en préviendra la formation.

La description des formes variées des calculs a un grand intérêt pour le chirurgien, puisqu'elle lui indique souvent la nature de l'opération et le choix de l'instrument, mais elle est sans importance pour le chimiste qui n'a à s'occuper que de la nature et de la proportion des éléments. D'ailleurs, si les qualités extérieures, la couleur, la forme, la dureté, la structure d'un calcul, décèlent quelquefois sa na-

ture chimique à un homme très-habitué à voir ces concrétions, l'analyse régulière est seule capable de déterminer avec exactitude la nature de leurs éléments constitutifs et leurs proportions. Les calculs sont rarement composés d'une seule substance chimique, ils sont le plus ordinairement un mélange de plusieurs substances, tantôt séparées par couches concentriques, tantôt confondues sans que l'œil armé d'une loupe puisse distinguer les éléments qui les composent. Ils ont souvent une forme ellipsoïdale, quelques-uns sont arrondis, d'autres sont hérissés d'aspérités comme le fruit de la mûre (oxalate de chaux), d'autres enfin sont de formes très-irrégulières.

Quand les calculs sont nombreux dans la même poche, ils s'usent par leur frottement réciproque, ils prennent alors des formes polyédriques dont les arêtes sont arrondies, émoussées, et plus particulièrement celle de tétraèdres. Souvent aussi la vessie contient de nombreux calculs dont aucun n'a revêtu la forme polyédrique.

La couleur des calculs est variée et ne saurait non plus que la forme indiquer leur nature chimique. La matière colorante du sang, celle de la bile, les produits de leur altération viennent s'ajouter aux éléments ordinaires des calculs et aux matières colorantes de l'urine. En général, les calculs blancs à l'intérieur sont formés par des phosphates ; les rouges, les jaunâtres par de l'acide urique et par

des urates ; ceux qui sont très-légèrement jaunes, translucides, par de la cystine ; enfin ceux qui sont gris verdâtres ou bruns, par de l'oxalate de chaux. Les couches de couleurs variées qui forment la plupart de ces concrétions sont quelquefois de même nature, mais souvent aussi leur dureté et leur nature chimique varient à chaque couche.

465. Les calculs ont ordinairement un noyau, c'est-à-dire un corps solide qui a servi de point de départ aux dépôts successifs qui les ont formés. Tantôt ce noyau est un gravier d'acide urique venu du rein, tantôt un caillot fibrineux, ou un dépôt urinaire quelconque. Des corps étrangers introduits volontairement ou accidentellement dans la vessie sont aussi devenus l'origine de calculs ; c'est ainsi qu'on a vu des débris de sonde, des étuis, des grains de blé, des aiguilles, des épingles à grosse et à petite tête, des crayons, des tuyaux de porte-plume, des bougies de petit diamètre se recouvrir d'une enveloppe minérale et donner lieu à de volumineux calculs. Un calcul de phosphates extrait par l'opération de la taille chez un homme contenait une épingle à cheveux, à deux branches, comme une pince à feu. Le noyau peut souvent être énucléé et analysé à part, quand il est lui-même un calcul ou un gravier.

Quelques calculs sont creux à l'intérieur, à la façon des pierres d'aigle ; ils ont eu pour origine un caillot sanguin qui s'est résorbé, ou une toute autre

substance organique dont la dissolution consécutive a laissé un vide au centre du calcul.

La densité des calculs est variable suivant qu'on les prend secs ou humides. Leur volume apparent ne reste même pas constant; on ne saurait fixer aucune règle sur ce sujet.

L'analyse des calculs est assez complexe, parce qu'ils sont le plus ordinairement des mélanges; mais le nombre des éléments qui entrent dans leur composition est en somme assez restreint pour qu'un peu d'habitude et des soins minutieux rendent ces analyses très-exactes, bien plus assurément que ne l'exigent les besoins de la chirurgie.

466. Les calculs les plus fréquents sont ceux d'acide urique; presque tous les graviers rendus spontanément en contiennent une forte proportion. L'acide urique forme le noyau d'un grand nombre de calculs. Après les calculs d'acide urique, ceux de phosphate ammoniaco-magnésien sont les plus fréquents; ce sel sert souvent d'enveloppe à un grand nombre de calculs dont le centre est formé d'éléments divers. Les calculs de carbonate de chaux ou de magnésie sont rares chez l'homme, et fréquents chez les herbivores. Chauffés à la température du rouge vif, le résidu minéral ne contient plus que trois éléments: acide phosphorique, chaux et magnésie, car l'acide carbonique s'est dégagé.

Wollaston a reconnu que les calculs de la prostate étaient formés par du phosphate neutre de

chaux. Ils atteignent au plus le volume d'une noisette. Mais on trouve souvent dans la prostate un très-grand nombre de calculs formés par une matière albumineuse soluble dans l'acide acétique; ces calculs sont entièrement combustibles contrairement aux précédents, ils paraissent un produit de sécrétion de la glande qui se serait concrété. Souvent les calculs prostatiques ne sont que des calculs vésicaux qui se sont engagés au fur et à mesure de leur développement dans le tissu de la glande. Des calculs de carbonate de chaux sont parfois rendus en grand nombre et d'un très-petit volume, accompagnant quelque affection purulente de la prostate. Ils sont généralement formés de couches concentriques (W. Roberts).

C'est encore du phosphate de chaux, mêlé ou non à du carbonate de chaux que l'on trouve dans les calculs des amygdales, des glandes salivaires, de la veine et du tissu pulmonaires, de l'intestin, du canal lacrymal; Brugnatelli en a décrit plusieurs cas (*Litologia umana*).

J'ai eu l'occasion d'observer un calcul nasal qui pesait environ 2 grammes; il contenait une partie de l'un des cornets, et était entièrement formé par du phosphate de chaux tribasique, infusible au chalumeau et ne faisant pas effervescence au contact des acides.

467. On a décrit des *calculs fibrineux*. Je n'en ai jamais observé; je ne crois pas que l'on puisse

donner ce nom à un caillot sanguin plus ou moins dépouillé d'hématies. J'ai eu l'occasion d'analyser un de ces prétendus calculs fibrineux; je l'ai reconnu composé d'un assez volumineux débris de colonne de la vessie tout pénétré et recouvert de phosphate ammoniaco-magnésien. Ce calcul, desséché à l'air à la température ordinaire, apparaissait brillant au soleil.

468. Les calculs noircissent à peu près tous quand on les chauffe sur une lame de platine, sur la lampe à alcool ; il en est bien peu qui soient assez dépourvus de matières organiques pour ne pas produire cet effet.

469. **Dosage de l'eau.** — Les calculs récemment extraits (ceux de phosphate surtout, à cause de leur porosité plus grande) conservent pendant un temps très-long une partie du liquide où ils ont pris naissance. Lourds au moment de leur extraction, ils deviennent peu à peu très-légers, et perdent jusqu'à la moitié de leur poids. Dans une analyse quantitative exacte, cette considération doit primer toutes les autres; il faut donc opérer l'analyse sur la substance pulvérisée parfaitement desséchée à 100° ; il est même convenable de faire précéder cette dessiccation d'un lavage à l'eau distillée froide, pour enlever les éléments solubles empruntés à l'urine. Il est rarement possible de faire séparément l'analyse de chacune des couches

qui constituent un calcul : ces diverses couches sont souvent très-ondulées, la section du calcul les montre presque polyédriques et tellement adhérentes qu'il ne faut pas songer à les séparer. C'est alors que l'on cherche la composition moyenne du calcul. Quand la pierre est volumineuse, on la perce à l'aide d'un perforateur que l'on fait agir à la façon d'une vrille, de manière à détacher un cône, sur un point qui ne modifie pas l'aspect général si le calcul doit prendre place dans une collection. Cette poudre obtenue est broyée dans un mortier pour la rendre plus fine et plus homogène, puis desséchée à l'étuve, à 100°. La différence du poids de la poudre brute d'avec celui de la poudre sèche indique la perte d'eau. Il se perd toujours une petite quantité d'ammoniaque quand cet élément existe en proportion un peu considérable dans le calcul.

470. Les éléments principaux des calculs sont : l'*acide urique et ses sels*, la *xanthine*, la *cystine*, l'*oxalate de chaux*, les *phosphates de chaux*, de *magnésie* et *ammoniaco-magnésien*; le *carbonate de chaux*, le *carbonate de magnésie*, la *fibrine*, les *détritus organiques*. On y trouve aussi de l'*oxyde de fer*, du *sulfate de chaux*, des *matières colorantes*, mais ces derniers éléments n'existent qu'en très-minime proportion. Rarement on y trouve une proportion un peu notable de silice.

471. **Marche à suivre pour reconnaître**

les éléments qui entrent dans la composition d'un calcul.

Premier cas. — *a.* Une petite prise d'essai est pulvérisée et placée dans une petite capsule de porcelaine ou de platine, on verse sur elle une ou deux gouttes d'eau, de façon à la mouiller complétement, puis une ou deux gouttes d'acide acétique. S'il se produit une effervescence, c'est l'indice que le calcul contient un carbonate accusé par un dégagement d'acide carbonique. Cela fait, on verse quelques gouttes d'acide azotique, on chauffe, on évapore à siccité en étalant la matière autant que possible, et si l'on obtient une teinte rouge que l'ammoniaque rend beaucoup plus intense, on conclut à la présence de l'acide urique (262).

b. Le résidu de cette opération est chauffé au rouge vif, jusqu'à disparition de toute trace de charbon ; s'il ne reste rien, c'est que la matière essayée ne contenait pas de substances minérales.

Si l'on a déterminé le poids de la prise d'essai du paragraphe précédent *a*, on pourra peser le résidu de l'opération *b* et conclure la proportion des matières minérales anhydres. Ce résidu minéral est ensuite étudié au point de vue de sa composition.

c. Ce calcul ne contient pas de matière minérale ; il est formé par une ou plusieurs des matières suivantes (1) :

(1) Si l'on ne possédait aucune donnée sur l'origine du calcul,

Acide urique,
Xanthine,
Urate d'ammoniaque,
Cystine,
Matières fibrineuses, grasses ou colorantes, détritus épithéliaux.

d. Le premier essai *a* indique s'il y a de l'acide urique, mais l'urate d'ammoniaque donne également de la murexide, il faut donc s'assurer sur une autre prise d'essai que le calcul dégage de l'ammoniaque quand on le chauffe avec de la soude caustique liquide.

L'urate d'ammoniaque est d'ailleurs plus soluble dans l'eau bouillante que l'acide urique ; aussi, en traitant une prise d'essai par l'eau bouillante, on peut obtenir dans quelques cas, par le refroidissement, des cristaux d'urate d'ammoniaque en aiguilles fines disposées en rayon autour d'un point central.

Souvent le phosphate ammoniaco-magnésien est accompagné par de l'acide urique, peut-être et c'est très-probable à l'état d'urate d'ammoniaque ; il est bien difficile de dire dans ce cas, assez commun, l'origine de l'ammoniaque que les alcalis et la chaleur dégagent de ce mélange avec une grande facilité.

e. L'essai par l'acide azotique et l'ammoniaque n'a pas décelé d'acide urique ; le résidu du traite-

comme on pourrait avoir à essayer un calcul biliaire, il faudrait songer à la cholestérine et aux pigments biliaires (196,215).

ment par l'acide azotique est jaune-citron, il ne devient pas rouge quand on l'arrose d'ammoniaque, mais il passe au rouge orangé par la potasse ou la soude caustique, on en conclut que le calcul est formé par de la *xanthine* (450).

f. Le calcul ne contient ni acide urique ni xanthine, recherchez la cystine. Pour cela, traitez le calcul pulvérisé par l'ammoniaque caustique, filtrez, laissez évaporer lentement l'ammoniaque, et si vous obtenez des tables hexagonales microscopiques, vous n'aurez plus qu'à vérifier sur elles les réactions de la *cystine* (448).

g. Le calcul chauffé sur la lame de platine dégage l'odeur de la corne brûlée, comme toutes les matières albuminoïdes. Il se dissout dans la potasse caustique, il est précipité de sa dissolution par l'acide acétique. Un grand excès de cet acide redissout le précipité, et le cyanoferrure de potassium détermine dans cette solution un précipité qui est une combinaison de cyanoferrure avec la matière albumineuse. Ce calcul est formé par de la *fibrine* ou par une matière analogue. Les calculs fibrineux sont fort rares.

472. *Deuxième cas.* — Le calcul, soumis à l'action de l'acide azotique et de l'ammoniaque, enfin inciméré, laisse sur la lame de platine un résidu minéral ; il peut contenir un ou plusieurs des sels suivants :

Urates de soude, de magnésie, de chaux ;

Oxalate de chaux ;

Phosphates de chaux, de magnésie ;

Phosphate ammoniaco-magnésien ;

Carbonate de chaux, de magnésie (1).

h. Si l'action successive de l'acide azotique et de l'ammoniaque a donné la coloration rouge-pourpre de la murexide, le calcul contient de l'*acide urique.* Si le calcul est simplement composé d'urate, il n'y a plus qu'à déterminer les bases fixes. Pour cela, chauffez l'urate au rouge de manière à détruire toute la matière organique, reprenez par l'eau qui dissout les carbonates de potasse et de soude et laisse les carbonates de chaux et de magnésie à l'état insoluble. Le liquide contient-il un carbonate alcalin, il bleuit le papier de tournesol, une goutte d'acide acétique dégage l'acide carbonique et occasionne une légère effervescence. Si cet alcali est la *soude*, une goutte du liquide portée dans une flamme incolore (la lampe à alcool et mieux encore à esprit de bois), donne une flamme jaune. Si cet alcali est la *potasse,* le liquide concentré donne par le bichlorure de platine un précipité jaune de chlorure double de platine et de potassium insoluble dans l'eau alcoolisée.

i. Le résidu de la combustion des urates ne contient ni soude ni potasse, recherchez-y la chaux et la magnésie. Dans ce but, dissolvez-le dans l'acide acétique faible, il y a effervescence, ajoutez du

(1) Les calculs biliaires avec résidu minéral sont décrits (204).

chlorhydrate d'ammoniaque, puis de l'oxalate d'ammoniaque ; s'il se fait un précipité d'oxalate de chaux, c'est que l'*urate de chaux* existait primitivement dans le calcul. L'oxalate de chaux séparé, versez dans la liqueur du phosphate de soude ammoniacal et un grand excès d'ammoniaque : la formation d'un précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien décèle la présence de la magnésie, par conséquent celle de l'*urate de magnésie* dans le calcul. Il faut attendre plusieurs heures, s'il n'y a qu'une trace de magnésie.

j. Le calcul a donné ou n'a pas donné d'acide urique, on recherche l'*oxalate de chaux*. Tout calcul qui ne fait pas effervescence avant d'être chauffé au rouge, et fait effervescence après cette opération, contient un acide organique (acide urique, hippurique, oxalique). Si le calcul contenait de l'acide urique, il a donné de la murexide par l'acide azotique et l'ammoniaque. Mais l'oxalate de chaux peut être mélangé à l'urate ; pour les séparer, il faut traiter le mélange par l'acide chlorhydrique étendu, filtrer pour séparer l'acide urique indissous. L'oxalate calcaire précipité de sa solution chlorhydrique par l'ammoniaque est recueilli sur un filtre, puis lavé à l'acide acétique bouillant pour le dépouiller des phosphates qu'il pourrait encore contenir, et l'on vérifie sur lui toutes les propriétés de l'oxalate de chaux.

Il est encore plus simple, surtout si l'on dispose

d'une quantité suffisante de matière, de produire de l'oxyde de carbone en se conformant aux données de la page 504.

Si le résidu de la combustion du calcul, après avoir été lavé à l'eau distillée, ne donnait pas lieu à une effervescence, c'est qu'il n'y avait pas dans ce résidu de carbonate calcaire ou magnésien, par conséquent le calcul ne contenait ni urate, ni carbonate, ni oxalate de chaux ou de magnésie, et l'action des réactifs décelant la chaux et la magnésie devrait être rapportée à la présence des phosphates et non pas à celle des carbonates. L'eau bouillante en grande masse dissout les urates alcalins assez facilement, mais elle dissout si peu les urates de chaux et de magnésie que l'on doit renoncer le plus souvent à se servir de ce véhicule pour les extraire.

k. Ces éléments reconnus ou non, recherchez l'*acide phosphorique*. Prenez le calcul brut, chauffez-en quelques centigrammes au rouge sur une lame de platine, sur la lampe à alcool, afin de détruire la matière organique ; ajoutez, s'il est nécessaire, une goutte d'acide azotique et chauffez encore pour faire disparaître les dernières traces de charbon. Reprenez le résidu minéral par quelques gouttes d'acide azotique, chauffez et versez la dissolution dans un tube contenant la solution de molybdate d'ammoniaque. La présence de l'acide phosphorique est prouvée par le précipité jaune dont les propriétés

sont décrites (401). Il faut quelquefois aider la réaction par une douce chaleur.

On peut faire servir à ce résultat le résidu de la réaction de l'acide azotique sur la première prise d'essai *a* (recherche de l'acide urique); on l'incinère, puis le résidu minéral dissous dans l'acide azotique est essayé comme il vient d'être dit. Pour peu que le calcul contienne d'acide phosphorique, on peut être certain de le mettre en évidence par ce procédé.

Un calcul phosphaté fusible au chalumeau en un émail incolore pendant la fusion, blanc et opaque après le refroidissement, indique le phosphate ammoniaco-magnésien. Mais il faut s'assurer tout d'abord que le calcul primitif dégage de l'ammoniaque quand on le chauffe dans un petit tube de verre avec de la soude caustique, et qu'il contient de la magnésie. Quand ces calculs contiennent en même temps du phosphate de chaux tribasique, et surtout de l'urate et de l'oxalate de chaux, ils fondent plus difficilement; mais les sels organiques seraient décomposés aisément sur la lame de platine, et le résidu carbonaté ferait effervescence au contact des acides.

Les calculs de phosphate de chaux tribasique sont infusibles; bibasiques, ils fondent comme le triple phosphate, mais ils ne donnent pas de magnésie à l'analyse. Un dosage peut seul lever tous les doutes sur l'exacte proportion des mélanges de ces phosphates.

l. Si un calcul contenait du *carbonate de chaux* ou du *carbonate de magnésie*, ce qui arrive rarement chez l'homme, et fréquemment chez les herbivores, le contact d'un acide, de l'acide acétique par exemple, dégagerait l'acide carbonique en faisant effervescence. Il est bien entendu que ce résultat doit être obtenu sur le calcul brut et non pas sur le produit de sa calcination, parce que les oxalates, les urates, en un mot tous les sels alcalins ou terreux à acides organiques chauffés au rouge faible donnent un résidu de carbonates. La séparation et le dosage de la chaux et de la magnésie sont décrits.

Un calcul contient à la fois des carbonates et des phosphates. Dans ce cas, le calcul fait effervescence quand on le dissout dans l'acide chlorhydrique étendu, l'addition de l'ammoniaque ne précipite de la solution chlorhydrique que les phosphates, car le chlorure de calcium produit par la dissolution du carbonate calcaire n'est pas précipité par l'ammoniaque pure exempte de carbonate. On peut donc, en recueillant sur un filtre le précipité de phosphates, constater par l'oxalate d'ammoniaque, la présence de la chaux dans la liqueur. Le précipité d'oxalate calcaire isolé par la filtration, la liqueur se trouble par le phosphate de soude ammoniacal s'il reste de la magnésie en dissolution (§ 432).

473. La potasse et la soude ne font jamais une partie bien notable du poids des calculs lavés à l'eau distillée ; ces deux alcalis se retrouvent à l'état de

carbonates après la carbonisation ou l'incinération des urates au rouge.

474. Il n'est pas toujours possible d'indiquer rigoureusement le mode de groupement des éléments dont la présence a été constatée par l'analyse. L'action des dissolvants aide beaucoup à cette détermination : l'eau bouillante (300 fois le poids du calcul pulvérisé) dissout l'acide urique et les urates ; l'acide acétique agissant ensuite dissout les carbonates et les phosphates, et l'ammoniaque pure précipite les phosphates de cette dissolution ; l'acide acétique laisse l'oxalate de chaux indissous, il enlève leurs bases aux urates et laisse l'acide urique. Le mucus, la fibrine, la xanthine, la cystine, sont toujours l'objet de recherches spéciales.

L'oxalate de chaux est soluble dans l'acide chlorhydrique, ce qui permet de le séparer des matières organiques insolubles dans ce réactif et en particulier de l'acide urique. L'addition lente de l'ammoniaque à cette solution détermine la précipitation de l'oxalate de chaux quelquefois avec ses formes caractéristiques.

475. Si l'on traite un calcul brut par l'acide chlorhydrique étendu de deux ou trois fois son volume d'eau, on dissout les phosphates, les carbonates, l'oxalate calcaire et les bases des urates. Il reste à l'état insoluble l'acide urique et les autres matières organiques. L'ammoniaque pure sépare de la solution chlorhydrique les phosphates et l'oxalate cal-

caire ; il ne reste plus alors en dissolution que la chaux et la magnésie provenant des sels organiques (urates).

476. **Les concrétions d'urates des goutteux** doivent être considérées, au point de vue de leur analyse, comme des calculs urinaires. On les dessèche à 100° pour fixer la proportion de l'eau, on traite le résidu par l'acide chlorhydrique étendu qui dissout les phosphates et les bases des urates, et laisse l'acide urique qu'il reste à dessécher et à peser. L'évaporation de la solution chlorhydrique peut donner des cristaux de chlorure de sodium ; on y recherchera l'acide phosphorique, la chaux, la magnésie, etc.

477. Faux calculs. — *a.* Une concrétion jaunâtre dont l'aspect ne différait pas sensiblement de celui d'un calcul d'acide urique me fut apportée. Elle pesait 2 à 3 grammes et me parut plus dense qu'un calcul vésical ; mise dans le creux de la main, elle produisait une sensation de froid analogue à celle des corps bons conducteurs ; projetée sur un marbre, elle bondissait à plusieurs reprises en donnant un son presque métallique. Ces caractères me firent suspecter une supercherie. Le calcul fut brisé, et sa cassure me démontra que j'avais à examiner un simple gravier siliceux qui *rayait les vitres* avec facilité. Un gramme de ce caillou pulvérisé fut fondu dans un creuset de platine avec quatre fois son

poids de carbonate de potasse sodé. Le mélange dissous dans l'eau, sursaturé d'acide chlorhydrique, fut ensuite évaporé à siccité pour rendre la silice insoluble. En reprenant par l'eau acidulée, la silice resta seule indissoute. Le malade lui-même reconnut qu'il s'était trompé.

De fins graviers de sable siliceux qui ont servi au nettoyage des urinoirs sont souvent pris par les hypochondriaques pour des calculs vésicaux.

b. Un fragment d'un prétendu calcul urinaire m'a été apporté dans le but d'en déterminer la nature. Il était plus petit qu'un grain de blé, de couleur rouge, également coloré dans sa masse; apparemment homogène et d'une dureté assez considérable. Après avoir répété avec les plus grands soins sur des fragments des plus minimes dimensions les essais caractéristiques des divers éléments d'un calcul urinaire, je n'avais rien qu'une trace de matière grasse obtenue par un traitement par le chloroforme bouillant. Après ces premiers essais, j'avais déclaré que l'objet en question n'était pas un calcul urinaire. J'avais mis en évidence une trace d'acide phosphorique, mais si minime que tout corps qui aurait séjourné dans l'urine en aurait contenu tout autant. J'examinai dès lors cette substance comme si elle ne provenait pas d'un calcul. J'en chauffai graduellement un fragment sur une lame de platine; l'aspect du résidu me conduisit à le dissoudre dans l'acide azotique; la solution azotique évaporée puis

chauffée au rouge laissa un résidu sur lequel la chaleur de la lampe à alcool se comporta de façon à me faire admettre la présence du plomb. Ce résidu dissous dans l'acide acétique se comporta vis-à-vis de l'iodure de potassium (précipité jaune), de l'acide sulfhydrique (précipité noir), de l'acide sulfurique (précipité blanc), comme une solution d'acétate de plomb. Sans m'arrêter ici aux détails, je conclus que le prétendu calcul n'était qu'un fragment de crayon rouge à base de minium. Toute vérification faite, il fut établi qu'un gamin de spet ans s'introduisait dans l'urèthre des fragments de crayon rouge, et avait fait croire jusque-là à sa mère et à divers chirurgiens qu'il rendait de temps en temps des calculs... toutes les fois qu'il avait le désir de venir à Paris. J'avais utilisé tous les résidus de mes premiers essais, et j'avais conservé pour servir de contrôle la moitié du fragment que j'avais reçu.

RÉSUMÉ

DE L'HISTOIRE DES CALCULS URINAIRES.

478. ÉLÉMENTS

Organiques : Acides urique et oxalique, cystine, xanthine, détritus organiques (sang, pus, etc.).

Minéraux : Eau, acide carbonique, acide phosphorique, soude, potasse, chaux, magnésie, silice, oxyde de fer.

Eau.

L'eau provient de l'imbibition du calcul ou de la cristallisation des sels. A 100°, l'eau de cristallisation du phosphate ammoniaco-

magnésien, par exemple, n'est pas complétement dégagée. Au rouge vif, toute l'eau a disparu.

Acide urique.

Caractérisé par la production de la murexide par l'action successive de l'acide azotique et de l'ammoniaque (262). Il ne laisse pas de résidu quand on le chauffe au rouge, et ne dégage pas d'ammoniaque quand on le chauffe avec une solution faible de potasse caustique.

Urates.

Ils donnent de la murexide comme l'acide urique.

Ils ne font pas effervescence au contact des acides minéraux (avant leur calcination).

Urate d'ammoniaque. — Entièrement volatil au rouge ; il perd de l'ammoniaque quand on le chauffe avec une solution faible de soude caustique ; il cède de l'ammoniaque à l'acide chlorhydrique, et la liqueur évaporée laisse du chlorhydrate d'ammoniaque cristallisé que l'on peut sublimer, et que le bichlorure de platine précipite en jaune. Le sel platinique chauffé dans un tube donne un sublimé de chlorhydrate d'ammoniaque.

Urate de soude. — Jaunit la flamme du chalumeau. Sa solution chlorhydrique n'est pas précipitée par le bichlorure de platine. Au rouge, il laisse du carbonate de soude effervescent au contact des acides minéraux.

Urate de potasse. — Colore en violet la flamme du chalumeau s'il est pur, mais la présence d'un sel de soude masque la coloration. Il cède de la potasse à l'acide chlorhydrique, et le chlorure de potassium ainsi produit est précipitable par le bichlorure de platine.

Urate de chaux. — Chauffé au rouge, il laisse du carbonate de chaux, non alcalin, insoluble dans l'eau. Voir CARBONATES.

Urate de magnésie. — Chauffé au rouge, il laisse du carbonate de magnésie, non alcalin, insoluble dans l'eau. Voir CARBONATES.

Phosphates.

Les phosphates terreux sont solubles dans les acides acétique, chlorhydrique et azotique. La solution azotique ou chlorhydrique versée dans la solution azotique de molybdate d'ammoniaque donne un précipité jaune, surtout à chaud, caractéristique de l'acide phosphorique. Ils contiennent souvent de l'oxalate de chaux et des urates.

Phosphate de chaux. — Sa solution dans l'acide acétique est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque.

Phosphate de magnésie. — Sa solution acétique n'est pas précipitée par l'oxalate d'ammoniaque.

Phosphate ammoniaco-magnésien. — Souvent cristallin, brillant, léger ; il perd de l'ammoniaque quand on le chauffe seul ou dans une solution faible de soude caustique. Au rouge vif, il laisse du pyrophosphate de magnésie, insoluble dans l'eau et dans l'acide acétique, soluble surtout à chaud dans l'acide chlorhydrique. Accompagne souvent l'oxalate calcaire et l'urate d'ammoniaque.

Oxalate de chaux.

Insoluble dans l'eau, dans l'ammoniaque et l'acide acétique : très-soluble dans l'acide chlorhydrique. Au rouge faible, il se change en carbonate de chaux; au rouge vif, il se transforme en chaux caustique. Il donne des volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone quand on le chauffe avec de l'acide sulfurique concentré.

Carbonates.

Ils font une effervescence vive au contact de l'acide acétique ou de l'acide chlorhydrique, due à un dégagement de l'acide carbonique.

Carbonate de chaux. — Sa solution dans l'acide chlorhydrique n'est pas troublée par l'ammoniaque pure (exempte de carbonate d'ammoniaque); elle est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque (il faut opérer sur une liqueur à peu près neutre). Au rouge vif, il perd son acide carbonique et se transforme en chaux caustique.

Carbonate de magnésie. — Sa solution chlorhydrique, additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque, n'est pas précipitable par l'ammoniaque, mais une solution de phosphate d'ammoniaque ou de phosphate de soude additionnée d'ammoniaque précipite du phosphate ammoniaco-magnésien, insoluble dans un excès d'ammoniaque. Au rouge vif, il perd son acide carbonique et se transforme en magnésie calcinée.

Cystine.

Insoluble dans l'eau, l'acide acétique et le carbonate d'ammoniaque. Soluble dans l'ammoniaque caustique et cristallisable par évaporation. Soluble dans les carbonates alcalins et dans l'acide

chlorhydrique. Elle brûle avec une flamme bleuâtre, avec une odeur désagréable ; à cause du soufre qu'elle contient, elle noircit l'argent quand on la fond avec de la potasse caustique ; elle noircit également la solution d'oxyde de plomb dans la potasse caustique, en produisant du sulfure de plomb.

Xanthine.

Soluble, mais non cristallisable dans l'ammoniaque. Donne, avec l'acide chlorhydrique, une combinaison cristallisable et peu soluble. Résidu jaune quand on la chauffe avec l'acide azotique, ne devenant pas rouge par l'ammoniaque, mais rouge violacé par la potasse caustique. Sa solution azotique se combine avec l'azotate d'argent et donne un composé cristallisé.

Je n'ai pas compris, dans ce court résumé, le sang, le pus, les détritus épithéliaux, l'oxyde de fer, le sulfate de chaux, etc., qu'on ne trouve généralement pas ou dont on ne rencontre que des traces dans les calculs urinaires. Je renvoie aux articles spéciaux de ce livre. Tout calcul est imbibé d'urine, il renferme par conséquent des traces de tous les éléments de l'urine ; de simples lavages à l'eau distillée l'en débarrassent.

479. OBSERVATIONS GÉNÉRALES.

Le feu volatilise ou brûle : *Eau, ammoniaque, acide carbonique* et *toutes les matières organiques* (acide urique, acide oxalique, cystine, xanthine, sang, pus, détritus organiques).

Le feu laisse : Les matières minérales anhydres :

1° *Des carbonates* (si la température n'a pas été trop élevée) de chaux, de magnésie, de potasse, de soude.

2° *Des phosphates de chaux et de magnésie* (à l'état de pyrophosphates dans quelques cas, si la température a été assez élevée).

DISSOLVANTS.

L'eau *en très-grande proportion dissout* (surtout à chaud) l'acide urique et les urates ; bouillante, elle dégage une partie de l'ammoniaque, de l'urate d'ammoniaque et du phosphate ammoniaco-magnésien. Elle enlève une partie des éléments organique accidentels (sang, pus).

L'acide acétique : 1° *Dissout avec effervescence* les carbonates ;

2° *Dissout sans effervescence* les phosphates de chaux et de magnésie ;

3° *Décompose les urates* et isole l'acide urique ;

4° *Laisse intacts* l'oxalate de chaux et l'acide urique.

L'acide chlorhydrique *dissout :* Les carbonates et les phosphates terreux, enfin l'oxalate de chaux.

Il laisse indissous : L'acide urique.

L'ammoniaque *dissout :* La cystine et la xanthine.

Laisse indissous : l'acide urique et ses sels, les phosphates et les carbonates terreux, l'oxalate de chaux, certains détritus organiques.

CHAPITRE IX

SPERME.

480. Le sperme est un mélange de plusieurs humeurs fournies par le testicule, les vésicules séminales, la prostate, les glandes de Cooper, les glandules de l'urèthre et des canaux parcourus par ces divers liquides. On y trouve une proportion notable de phosphates. C'est le testicule qui produit ces *spermatozoïdes* (*fig.* 80 *a*) auxquels le sperme doit ses qualités fécondantes.

Le spermatozoïde se compose d'une tête aplatie ou partie élargie, et d'un appendice ou queue qui de la tête va en s'amincissant jusqu'à l'autre extrémité. La longueur du spermatozoïde est de 5 centièmes de millimètre, celle de la tête est à peu près le 1/10 de celle du corps ou 5 millièmes de millimètre. Dans quelques taches spermatiques, comme aussi dans les liquides qui renferment des spermatozoïdes (urine, hydrocèle enkystée de l'épididyme), il n'est pas rare de rencontrer des spermatozoïdes brisés *b*, à queue courte ou nulle.

Le sperme n'est pas seulement composé d'une solution de spermatine et de spermatozoïdes ; on y

trouve aussi des sympexions (*s*, *fig.* 80), des leucocytes (*l*) ordinairement très-peu nombreux (1),

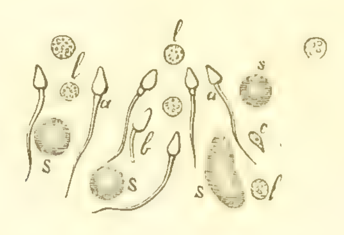


Fig. 80. — Sperme.

parfois même quelques hématies, des cellules épithéliales de l'urèthre, enfin de fines granulations graisseuses.

481. On a donné le nom de *spermatine* à une matière albuminoïde qui a quelque ressemblance avec la caséine et constitue la masse principale du sperme.

La spermatine jaunit au contact de l'acide azotique, elle rougit avec le réactif Millon. L'acide acétique la précipite, mais un excès d'acide acétique redissout le précipité. L'alcool (4 volumes) la sépare complétement.

Pour rendre les spermatozoïdes plus apparents, soit dans l'urine, soit dans le liquide spermatique ou dans celui de l'hydrocèle enkystée de l'épididyme, il est avantageux d'aciduler légèrement le liquide avec de l'acide acétique ; on prévient en même temps la précipitation des phosphates.

(1) Lire : Ch. Robin, *Leçons sur les humeurs*, 2e édit., 1874.

482. Le sperme humain abandonné à l'air libre pendant quelque temps s'évapore et dépose des cristaux de phosphate bibasique de chaux (*fig.* 61, A).

Quand on dissout le résidu de l'incinération du sperme dans l'acide acétique affaibli et bouillant, puis que l'on verse de l'acide oxalique dans la solution, on en précipite la chaux à l'état d'oxalate. Le liquide filtré, additionné d'un excès d'ammoniaque, dépose peu à peu des étoiles et des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien, preuves de l'existence simultanée des phosphates de chaux et de magnésie.

483. Résultats de l'examen du sperme de quatre hommes :

	I Env. 30 ans.	II Env. 40 ans.	III Env. 30 ans.
Matières organiques diverses.	101gr,95	90gr,81	53gr,94
Sels minéraux anhydres......	11 ,54	11 ,20	10 ,43
Matières fixes desséchées à 100° C.....................	113gr,49	102gr,01	64gr,37
Eau.........................	986 ,51	897 ,99	935 ,63
	1000gr,00	1000gr,00	1000gr,00

L'échantillon n° 3 provenait d'un individu atteint de chaudepisse et d'orchite, quelques mois auparavant : les spermatozoïdes y étaient nombreux. La diminution du poids des matières fixes est très-marquée.

Dans le quatrième cas, chez un sujet de 40 ans environ dont un testicule était manifestement atro-

phié, j'ai obtenu les nombres suivants à dix jours d'intervalle :

Matières fixes desséchées à 100° ..... 79gr, 2 — 83gr, 8 — 86gr, 7.

Poids maximum des sels minéraux anhydres, 10gr, 1 ; minimum, 9, 8 ; le tout rapporté à 1 kilogramme de liquide.

484. *Sperme dans l'urine.* — Quand une urine contient du sperme, elle n'est pas ou n'est que peu troublée ; si on l'abandonne au repos dans un verre conique, les spermatozoïdes se déposent peu à peu, et, après dix heures de repos, en examinant le sédiment au microscope, on y reconnaît les spermatozoïdes [dénués de tout mouvement, les sympexions et les cellules épithéliales diverses qui les accompagnent.

L'urine qui contient du sperme louchit par la chaleur comme celle qui contient des traces de pus, mais elle ne donne pas de flocons albumineux (à moins que l'urine ne soit elle-même albumineuse). La présence des spermatozoïdes permet de distinguer nettement l'urine spermatifère de l'urine purifère. La présence des leucocytes en petit nombre dans le sperme est d'ailleurs si fréquente qu'on la considère comme normale.

CHAPITRE X

EXCRÉMENTS.

485. Le résidu de la digestion intestinale peut se présenter avec une consistance très-ferme ou à l'état liquide ; on observe aussi tous les degrés intermédiaires. Les excréments de l'homme, avec leur consistance ferme ordinaire, laissent environ 25 pour 100 de résidu sec à la dessiccation. Une substance fort mal définie, le mucus intestinal prévient la friabilité de la matière et contribue à lui donner sa consistance de pâte.

Les excréments sont ordinairement acides au papier de tournesol, quelquefois légèrement alcalins, assez souvent à peu près neutres.

Leur couleur est très-variable ; ordinairement elle est jaune chez les enfants nourris de lait, d'un brun foncé chez les adultes nourris de viande, noire chez ceux qui prennent du fer, du bismuth ou quelque autre métal. La coloration verte après l'usage du calomel a été souvent signalée.

La matière étalée en couche très-mince sera examinée à l'aide d'une loupe ; on en extraira des graines, des débris de végétaux ou d'animaux absolument rebelles à la digestion. Les détritus alimentaires sont toujours incomplétement digérés dans les cas de diarrhée et dans les excréments d'enfants. Les fragments d'os, de cartilages, de ligaments sont assez fréquents.

J'ai souvent constaté la présence de grains et de détritus de grains de raisin sans pouvoir en même temps déceler la plus minime quantité de sucre.

La partie charnue de l'orange et du citron est un assemblage d'utricules allongés remplis de suc et de tissu cellulaire; la membrane externe de ces utricules est cellulosique et rebelle à la digestion ; aussi ces utricules se retrouvent-ils dans les matières fécales s'ils n'ont pas été écrasés par la mastication. Tout au moins leur membrane externe reparaît intacte. J'ai vu ces membranes végétales à tort considérées comme des vers intestinaux ; le patient prenait depuis six semaines du calomel à titre de vermifuge, conformément aux prescriptions de son *cher docteur !*

Le microscope montre la structure intime des résidus de la digestion, des fragments des glandes et des membranes qui tapissent le tube digestif. Il n'est pas rare d'y reconnaître les diverses formes des tissus végétaux, des trachées, de la fécule, parfois même des préparations histologiques d'une exquise délicatesse.

Les vibrions se montrent dans les matières fécales, mais presque exclusivement dans les diarrhées. Les vers intestinaux s'y rencontrent quelquefois ; leur description appartient à l'histoire naturelle.

486. Le sang et le pus se retrouvent avec leurs globules aux formes caractéristiques, en même temps que l'albumine du sérum. Mais si le sang a longtemps séjourné dans le tube digestif, par exemple à la suite d'une hémorrhagie stomacale, il me paraît (j'en ai eu un exemple) pouvoir être assez complétement digéré pour qu'il n'y ait ni albumine ni hématies. Le fer, dans ce cas, abonde dans les sels minéraux laissés par l'incinération du produit brut ; ces sels ont une couleur brune, l'acide acétique ne dissout pas cet oxyde de fer (qui est à l'état de phosphate), il faut recourir à l'acide chlorhydrique.

Dans l'état de santé, il n'y a pas d'albumine dans les excréments, mais quelquefois des matières albumineuses incomplétement digérées. Les matières divisées dans l'eau distillée lui cèdent l'albumine, le liquide acidulé par l'acide acétique, filtré, donne un coagulum albumineux par la chaleur. Le choléra, le typhus, la dysenterie, sont les maladies où l'on observe le plus ordinairement l'albumine

dans les excréments. On y rencontre aussi l'albuminose.

Chez les jeunes enfants les matières jaunes sont un mélange de caséine très-imparfaitement digérée, d'une substance jaune d'origine biliaire, de matières grasses.

Il n'est pas rare d'observer des fragments parfois nombreux de la membrane muqueuse intestinale ; c'est dans les affections diarrhéiformes, dans le choléra principalement, qu'on les rencontre en plus grand nombre.

Normalement on ne trouve pas de sucre ; la matière divisée dans l'eau distillée donne un liquide sans action sur la liqueur de Fehling et sur la lumière polarisée. J'ai plus d'une fois vérifié ce fait en examinant des excréments où les grains de raisin et les détritus de raisin abondaient.

Dans l'état de santé on ne trouve pas de sels biliaires. Dans quelques affections diarrhéiques, plus particulièrement dans le choléra, la dysenterie, les affections graves du foie, le typhus, la fièvre jaune, les matières excrémentitielles contiennent tous les éléments de la bile. Certains purgatifs, le calomel par exemple, peuvent produire le même effet.

Dans les cas d'ictère, quand un calcul biliaire ou toute autre cause s'oppose au libre écoulement de la bile dans l'intestin, les matières fécales sont décolorées, grisâtres, blanchâtres, d'odeur fétide et d'aspect argileux. Elles contiennent plus de matières grasses que d'habitude.

487. L'examen microscopique révèle presque toujours dans l'état de santé quelques traces de matières grasses ; dans les affections du pancréas et du foie, la proportion des matières grasses devient parfois considérable, et les gouttelettes de matières graisseuses douées d'un grand pouvoir réfringent apparaissent en grand nombre. Dans quelques cas, des acides gras ou plutôt leurs combinaisons avec les bases se montrent sous la forme de cristaux, d'aiguilles prismatiques.

488. Pour doser les matières grasses des excréments, on en pèse une certaine quantité, on la dessèche à l'étuve, on

note le poids du résidu sec, on pulvérise ce résidu et on l'épuise par l'éther bouillant. L'addition d'un acide avant la dessiccation mettrait en liberté les matières grasses combinées aux bases, sur lesquelles l'éther seul pourrait rester sans action. Le résidu de cette opération servira au dosage des sels minéraux.

489. La matière excrémentitielle contient presque toujours des acides gras volatils auxquels il faut attribuer presque toute son odeur ; c'est surtout dans les produits qui ont séjourné pendant un long temps dans l'intestin, que l'on constate cette odeur infecte de vieille vidange que la chaleur rend encore plus insupportable. Aussi la dessiccation de ces produits est-elle parfois un véritable supplice.

L'urée a été signalée dans les déjections des cholériques. La matière acidulée par l'acide acétique, évaporée à siccité, reprise par l'alcool, cède son urée à ce liquide.

490. La coloration verte résulte ordinairement d'un mélange du sulfure de fer très-divisé (bleuâtre) avec la matière colorante jaune-brun. Le traitement de ces matières par l'acide chlorhydrique dilué donne une solution jaune-brun que le sulfhydrate d'ammoniaque rend d'un beau vert. Si l'on recueille ce précipité vert et qu'on l'incinère, enfin qu'on le dissolve de nouveau dans l'acide chlorhydrique pour le précipiter encore par l'ammoniaque, on obtient du phosphate de fer.

La coloration noire est surtout caractéristique d'un sulfure métallique, ordinairement du sulfure de fer, car c'est d'ordinaire sous la forme de sulfure que les préparations de fer, de plomb, de bismuth, de mercure sont éliminées de l'organisme.

491. L'incinération des excréments laisse parfois une forte proportion de fer qui communique au résidu une teinte jaune rougeâtre plus ou moins marquée. L'acide acétique est à peu près sans pouvoir dissolvant sur ce fer, parce qu'il est à l'état de phosphate ; l'acide chlorhydrique le dissout en se colorant en jaune foncé, surtout à l'aide

d'une légère chaleur, et après que l'on a chassé l'excès d'acide chlorhydrique ou étendu le liquide jaune avec de l'eau distillée, on obtient un précipité de bleu de Prusse avec le cyanoferrure de potassium, et une coloration rouge-sang avec le sulfocyanure de potassium. Le fer provient soit des préparations ferrugineuses, prises par le malade, soit d'une eau minérale ferrugineuse, soit du sang qui a longtemps séjourné dans l'intestin à la suite d'une hémorrhagie interne. On trouve presque toujours dans les excréments normaux quelques traces de fer provenant des aliments.

492. On admet aujourd'hui que la stercorine ou séroline est un produit de la transformation de la cholestérine dans l'intestin, et que la cholestérine elle-même n'est point un élément normal des excréments. Cette dernière opinion me paraît exacte pour les excréments de couleur brune ou jaune-pain d'épice, mais il m'est plus d'une fois arrivé d'obtenir de notables quantités de cholestérine de matières fécales vertes, qui avaient pourtant séjourné pendant un assez long temps dans l'intestin. En les traitant par l'alcool concentré, à chaud, filtrant, laissant reposer et évaporer spontanément à l'air une notable partie de l'alcool, le vase se tapissait de cristaux de cholestérine faciles à caractériser (*fig.* 30). Ce point de l'histoire des excréments n'est pas le seul qui réclame une nouvelle étude.

On constate dans les cendres des matières fécales du phosphate de chaux, des chlorures et des sulfates alcalins, des quantités variables de grains siliceux.

Dans les excréments alcalins qui ont longtemps séjourné dans le tube intestinal, le microscope fait voir des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien.

493. **Méconium.** — Dans les quelques heures qui suivent la naissance, l'enfant rend une matière fécale molle, d'un vert très-foncé, tantôt acide, tantôt à peu près neutre au papier de tournesol, qui a reçu le nom de méconium. La matière verte est du pigment biliaire souvent inaltéré. On trouve en outre dans le méconium des éléments ana-

tomiques de la membrane muqueuse intestinale, de la cholestérine, des matières grasses, quelques sels minéraux.

494. **Calculs intestinaux**. — Les calculs intestinaux contiennent presque toujours une assez forte proportion de phosphates de chaux et de magnésie, et parfois du phosphate ammoniaco-magnésien, du carbonate de chaux, des éléments de la bile, de la cholestérine. On les pulvérise, on les dessèche, et on fait agir sur un poids déterminé de poudre sèche l'éther ou le chloroforme bouillant, puis l'alcool, enfin l'eau ; on sépare chacun des produits obtenus par ces dissolvants pour en constater la nature. L'incinération d'une partie de la poudre sèche donne la proportion des sels minéraux fixes. L'examen microscopique est d'une grande importance.*

Quand la disette oblige à faire usage de pain d'avoine, on observe des calculs intestinaux parfois volumineux dont le phosphate de chaux constitue les trois quarts de la masse. Des traces de matières grasses, de la silice, des débris de tissu de l'avoine s'ajoutent au phosphate de chaux.

495. Deux calculs intestinaux à odeur de vidange des plus infectes, de couleur brun-chocolat, pesant 15^{gr},75, ont été rendus après des accidents graves. Je n'y ai trouvé ni cholestérine ni pigment biliaire. Les résultats analytiques suivants sont rapportés par le calcul à 100 parties de matière sèche :

Phosphate de chaux tribasique anhydre........	0,3620
Carbonate de chaux..........................	0,0125
Chlorure de sodium, sels alcalins.............	0,0137
Fragments siliceux..........................	0,0017
Matières grasses neutres, enlevées par le chloroforme et l'éther..........................	0,1880
Matières diverses extraites par l'alcool et l'eau..	0,0617
Matières organiques brunâtres, insolubles dans les dissolvants précédents, insolubles dans l'ammoniaque..........................	0,3614
	100,0000

496. Sous le nom de *calculs intestinaux* un médecin me pria d'examiner des matières grasses, exemptes de cholesterine, que je reconnus pour des fragments de lard peu cuit et non digéré. Le chloroforme bouillant laissait un léger résidu albumineux. — Le malade se livrait à des orgies de lard.

497. J'ai reconnu dans des fragments d'une matière extraite des excréments une substance albuminoïde (blanc d'œuf ou fromage). Plus tard, j'ai su que la dame qui avait rendu ces produits mangeait chaque jour des quantités considérables d'œufs cuits durs; les prétendus calculs intestinaux n'étaient que des fragments de blanc d'œuf échappés à la digestion.

498. Un prétendu calcul intestinal rendu par une femme en même temps que les matières fécales n'était qu'une pierre silico-alumineuse contenant une assez forte proportion de fer.

499. **Granules intestinaux. Sable intestinal.** — On rencontre quelquefois dans les garde-robes de certaines personnes des grains nombreux, grisâtres ou jaunâtres, que le microscope et l'analyse chimique démontrent ordinairement constitués par un mélange de ligneux, de sels minéraux, et de fragments siliceux. Ces grains, dont le diamètre ne dépasse souvent pas 1 millimètre, sont parfois en nombre immense; par suite d'une sélection particulière ils sont rendus presque séparément des autres matières fécales, ce qui attire l'attention des malades et rend leur collection facile. Ils diffèrent des calculs intestinaux plus particulièrement constitués par des phosphates terreux. Parfois ils proviennent des concrétions ligneuses des poires; j'ai fait cesser le rejet fréquent de ces granulations chez une dame en lui conseillant de supprimer de son alimentation l'usage des poires cuites.

Les fruits des Rosacées (fraises, framboises), etc., sont aussi l'origine de ces granulations. Dans quelques cas la provenance de ces grains n'a pas pu être déterminée.

L'examen microscopique fait reconnaître le tissu vé-

gétal, débarrassé par les sucs digestifs de toutes les substances assimilables, c'est du ligneux presque pur, affectant quelquefois des formes à peu près primastiques qui rappellent celles du phosphate ammoniaco-magnésien. L'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, les acides, les alcalis, à froid, sont à peu près sans action sur ce produit et ne font que le dépouiller des traces de matières étrangères au ligneux.

L'éther, le chloroforme peuvent en extraire $\frac{1}{1000}$ environ de matières grasses empruntées au contenu intestinal.

La substance organique, chauffée dans une capsule de platine, émet d'abord des vapeurs acides (preuve de l'absence des matières azotées), puis elle se charbonne, enfin elle laisse de $\frac{1}{50}$ à $\frac{1}{30}$ de son poids de résidu minéral.

La présence en quantité notable de détritus azotés me paraît assez rare. Réveil en a examiné un cas.

Dans l'un des huit premiers échantillons que j'ai recueillis, l'examen minutieux de ces grains, à l'aide d'une loupe, m'a permis de distinguer au milieu des granulations ligneuses un calcul de cholestérine, du poids de 33 milligrammes, dont j'ai séparé 3 milligrammes environ de bilirubine à peu près pure, en lavant la cholestérine broyee avec de l'ammoniaque.

La matière minérale a varié de 19^{gr},75 à 33^{gr},01 par 1000 grammes dans huit cas. Constamment j'y ai rencontré des phosphates ; à l'aide du microscope on trouve même des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien dans la matière non calcinée ; ordinairement il y a peu de carbonates ; dans d'autres cas la proportion en est assez élevée ; en général, on n'observe que des traces de chlorure et peu de sulfate de chaux. La silice y est à peu près constante, elle peut être prédominante, libre ou associée à des oxydes (fer, manganèse) colorés. Cette silice provient : 1° du sable qui adhère aux légumes, plus particulièrement à la salade ; 2° des meules qui ont servi à moudre le blé ; 3° des divers aliments mis en contact avec le sol, enfin 4° des

eaux employées à la cuisine. J'ai reconnu des fragments d'émail ou de porcelaine détachés des assiettes par le couteau qui avait découpé les aliments. Le microscope seul permet d'apprécier la forme et de déterminer l'origine de ces grains siliceux. Les réactifs mettent hors de doute leur nature chimique ; ces grains siliceux sont insolubles dans les acides azotique et chlorhydrique, dans les solutions alcalines même concentrées ; ils rayent le verre.

Les trois cas suivants se sont plus récemment présentés ; 1° à l'aide de mouvements de va-et-vient imprimés à une feuille de papier sur laquelle j'avais placé les granules, j'ai séparé en grande partie la matière organique de la matière minérale. La partie la plus légère ne contenait plus que 14,5 pour 100 de matière minérale anhydre, tandis que la partie lourde en contenait 69, 89 pour 100 ; la loupe et le rayage du verre ne laissaient aucun doute sur la nature siliceuse des grains minéraux ; l'essai chimique (435) confirmait l'examen microscopique.

2° Une collection abondante de ces granules intestinaux provenant d'une religieuse (pendant le carême) contenait 36,6 pour 100 de matières minérales, la plupart siliceuses, et 63,4 pour 100 de substances organiques desséchées à 100° centigrades. Parmi ces dernières, la loupe faisait reconnaître : les vertèbres d'une sardine, des grains de figues, des pepins de fruits, des détritus de confitures (débris ligneux, pellicules végétales, etc.).

3° D'une autre religieuse fréquemment atteinte de douleurs très-vives au niveau de la vésicule biliaire, et le long des fausses côtes, j'ai reçu à plusieurs reprises des grains d'un blanc jaunâtre (concrétions ligneuses des poires). Résidu minéral : 19^{gr},75 par 1000 grammes, consistant en sels calcaires insolubles dans l'eau et contenant du phosphate de chaux.

Les personnes qui font un abus de la magnésie rendent quelquefois des grains de petite dimension, riches en magnésie, en partie à l'état de carbonate et de phosphate. Dans un cas de ce genre, le sable intestinal laissait 37,4

p. 100 de son poids de matière minérale anhydre ; la magnésie en formait la plus grande part.

Consultez sur ce sujet le mémoire de M. Laboulbène : *Archives générales de médecine*, décembre 1873, et l'*Annuaire pharmaceutique*, 1874, p. 132.

ÉQUIVALENTS

DES PRINCIPAUX CORPS SIMPLES.

Noms des corps simples.	Symboles.	Équivalents rapportés à l'hydrogène = 1.	Équivalents rapportés à l'oxygène = 100.
Aluminium.....	Al.	13,75	171,87
Antimoine.	Sb.	122,00	1525,00
Argent.	Ag.	108,00	1350,00
Arsenic........	As.	75,00	937,50
Azote..........	Az ou N	14,00	175,00
Baryum.	Ba.	68,50	856,25
Bismuth.	Bi.	107,00	1337,50
Bore.	Bo.	10,89	136,12
Brome.........	Br.	80,00	1000,00
Cadmium.	Cd.	56,00	700,00
Calcium.	Ca.	20,00	250,00
Carbone.	C.	6,00	75,00
Chlore.........	Cl.	35,50	443,75
Chrome.	Cr.	26,28	328,50
Cobalt.........	Cb.	29,50	368,75
Cuivre.........	Cu.	31,75	396,50
Étain.	Sn.	59,00	737,50
Fer............	Fe.	28,00	350,00
Fluor..........	Fl.	19,00	237,50
Hydrogène.....	H.	1,00	12,50
Iode...........	I.	127,00	1587,75
Iridium........	Ir.	98,57	1232,08
Lithium.	Li.	7,00	87,50
Magnésium. ...	Mg.	12,50	156,25
Manganèse.....	Mn.	27,50	343,75
Mercure.	Hg.	100,00	1250,00
Molybdène.	Mb.	48,00	600,00

Noms des corps simples.	Symboles.	Équivalents rapportés à l'hydrogène = 1.	Équivalents rapportés à l'oxygène = 100.
Nickel.........	Ni.	29,50	368,75
Or............	Au.	98,18	1227,19
Oxygène.......	O.	8,00	100,00
Osmium.......	Os.	99,40	1242,62
Palladium......	Pd.	53,23	665,47
Phosphore.....	Ph.	31,00	387,50
Platine........	Pt.	98,58	1232,08
Plomb.........	Pl.	103,50	1293,50
Potassium.....	K.	39,14	489,30
Sélénium......	Se.	40,00	500,00
Silicium.......	Si.	21,00	262,50
Sodium........	Na.	23,00	287,50
Soufre.........	S.	16,00	200,00
Strontium......	St.	43,75	546,87
Titane.........	Ti.	25,10	313,75
Tungstène.....	W.	92,00	1150,00
Uranium.......	U.	60,00	750,00
Vanadium......	Vn.	68,46	855,84
Zinc...........	Zn.	32,75	409,75

FIN

TABLE ALPHABÉTIQUE

DES MATIÈRES.

B

C

D

E

F

G

H

I

4593-78. — Corbeil, typ. et stér. de Crété.

